目　录

CONTENTS

序

自70年代以来，随着色谱-质谱等分析实验技术的发展，使地质样品中环状有机化合物简便、快速、可靠的分析鉴定成为可能，从而大大促进了生物标志化合物的研究。这在有机地球化学领域中具有重要意义，它标志着这门学科发展的一个崭新阶段：在分子级水平上，日益深入和广泛地揭示着地质历史中的古环境以及埋藏有机物的演化和成矿规律，极大地提高了有机地球化学研究的精确性和科学性。

可燃矿产和油源岩中的生物标志烃类的研究，已经渗透到成油环境、成烃母质、油源对比、成烃演化（成熟度）、油气运移和石油蚀变等各个石油地质学领域，并提供了极为丰富的可贵信息，揭示了有关的地质、地球化学规律，有效地促进了油气资源的勘探和开发。因此，对石油和生物标志烃类地球化学研究及其应用技术，已引起有关科研部门、高等院校和石油公司的重视，并成为衡量其科技水平的一项重要标志。世界上每年都有大量的有关生物标志化合物研究与应用的论文和专著发表，它也是许多国际地质和地球化学会议的重要议题。

在我国，生物标志化合物的研究始于1979年，随后在各个油区日益广泛地开展起来，先后引进了10多台色谱-质谱联用仪，取得了丰硕的成果，特别是在陆相石油和油气源岩生物标志物地球化学的研究和应用上尤为显著。从而，有效地促进了我国油气资源的勘探和开发，以及陆相生油理论的完善和发展。尽管在基础性研究上还显得有些薄弱，但在石油地球化学应用性研究方面，已经有了相当高的水平。王铁冠副教授等著《生物标志物地球化学研究》一书的出版，无疑是这一学科领域中的一个重要收获。

王铁冠副教授1956年毕业于北京石油地质学校，1965年毕业于北京石油学院。1983年春由国家教委选派作为访问学者出国研修，先在美国特拉华大学地质系作研究学者，后受聘任俄勒岗州立大学海洋学院客座副研究员，从事生物标志物地球化学研究。1986年回国后继续与国外学者保持合作交流，近几年在生物标志物地球化学的研究上进行了卓有成效的工作。他在某些新的生物标志烃类的发现，在煤的生物标志物、古环境生物标志物和元古界生物标志物的地球化学研究上都作出了重要的贡献。最近，他在古环境的生物标志烃类组合特征上，又开始了新的艰苦的探索。这本专著侧重反映了王铁冠副教授和他的同事们近几年来在这些方面的研究成果，共汇集了15篇论文。

王铁冠副教授是一名优秀的科学工作者，在生物标志烃类的研究上有颇深的造诣。在我们共事中，深感他治学严谨，勇于求索，有一股忘我拼搏的精神，是一名在科学道路上不惧险阻、顽强攀登的探索者。我相信，在世界有机地球化学这个领域中，献身于科学事业的中国学者是会作出自己更大的贡献的。在这里，我想到我国古代伟大爱国诗人屈原说的话：

"路漫漫其修远兮，吾将上下而求索。"

让我们共同努力吧！

黄第藩

1990年2月20日于北京

前　言

生物标志物（Biomarkers），有人称之为"化学化石"（Chemical fossils）、"分子化石"（Molecular fossils）或"地球化学化石"（Geochemical fossils），是指存在于地壳和大气圈中的有机化合物，其分子结构必须与某种特定的天燃产物先质化合物之间保持着明显的联系。因此，确认为生物标志物的有机化合物，应该具备如下的特征：（1）具有生物成因的分子结构；（2）分子结构的基本骨架具有稳定性；（3）有可能与特定的界、门、纲、目、科、属或种的生物分子结构之间，建立起特定的相关对比关系。

国际上公认的最早对生物标志物的开拓性研究是德国化学家Alfred Treibs 1934年从石油和沉积物中检测出卟啉，并将其四吡咯结构追溯到光合生物叶绿素a母源。从此，不仅开始了生物标志物的探索性研究，而且将有机地球化学的研究工作提高到了分子级水平，开创了现代有机地球化学。随着有机化合物仪器分析技术的进展，人们不断地从地质与环境样品中，检测出新的生物标志物。特别是自70年代以来，计算机联机的气相色谱／质谱（C-GC-MS）分析技术及其商品仪器的发展，使已认识的生物标志物数目呈指数倍增长。据不完全统计，生物标志物总数已达千位数字，并且每年仍不断有新的生物标志物发现。目前，生物标志物已经成为现代有机地球化学的重要标志与主要研究对象。生物标志物的研究，作为分子有机地球化学的组成部分，既是属于基础学科的研究，又始终与应用性研究紧密结合。现在，生物标志物的研究已涉及到化石燃料（石油、煤炭、油页岩）、现代沉积物与古代沉积岩、大气飘尘、环境科学与海洋监测、生命起源和生物演化以及外层空间等研究领域，并且对这些领域的研究正在或将会起着重要的作用。其中，特别对于石油形成与演化的理论及油气勘探实践，生物标志物的研究作出了重大贡献，带来了长足的进展。

本书汇集多年来笔者本人撰写或笔者与国内外同事们合作完成的有关生物标志物地球化学研究的15篇论文，以飨读者。全书包含四个方面的研究成果：（1）生物标志物研究；（2）沉积环境生物标志物；（3）生物标志物与煤成烃；（4）元古界烃类与生物标志物。这些论文中，既有对新发现的生物标志物探索性或跟踪性的研究成果，也有对诸如煤成烃和元古界油气显示与古油藏的应用性研究成果。这些论文有的曾在国内或国际刊物、学术会议论文集或专著中发表，有的迄今未曾公开发表过，在本书汇集成册出版之前，全书又经笔者重新校审修订。

本书有关论文的合作者分别有美国俄勒岗州立大学海洋学院B.R.T.Simoneit教授，俄克拉荷马大学地质与地球物理系R.P.Philp教授和俞仲平博士，西班牙巴塞罗那有机化学研究所J.O.Grimalt博士，淮南矿业学院赵师庆教授，地矿部石油地质综合大队刘厚仁高级工程师和陈孔全同志，江苏油田于一女同志，以及江汉石油学院梅博文副教授、钟宁宁讲师、熊波工程师和包建平、黄光辉、徐中一等同志。此外，在有关论文

的研究与撰写工作中，笔者等还曾得到美国明尼苏达大学F.M.Swain教授和特拉华大学B.Munson教授的指导，以及阿根廷有机化学研究所E.A.Ruvede博士、中国矿业大学北京研究生部金奎励教授、中国科学院西北分院范璞研究员、北京石油勘探开发科学研究院黄第藩教授级高级工程师，以及江汉石油学院王培荣教授等的支持与帮助。与本书有关的实验分析工作，绝大部分是在江汉石油学院分析测试研究中心完成的。韩秀菊和邵谊华同志担负全书插图清绘工作，在此一并致以衷心的感谢。笔者感谢中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室为本书出版提供经费资助。

由于笔者学术水平所限，书中谬误之处在所难免，恳请读者批评指正。

王铁冠　1990年2月12日
江汉石油学院分析测试研究中心
（湖北　荆州）
邮政编码：434102

1　一种新发现的三环萜烷生物标志物系列

王　铁　冠

本文报道从燕山东段元古界下马岭组底砂岩古油藏储层沥青中，检测出来的一个新的C_{18}—$_{22}$三环萜烷系列（质谱基峰m／z 123），经人工合成标样共注和GC-MS分析，确认其结构为13α（正烷基）-三环萜烷。文中还对这种新三环萜烷的成因机理作了深入探讨。

引　言

近20余年来，许多国家的有机地球化学家对前寒武系的有机分子进行了不少专门的研究。有关前寒武系有机地球化学的文献中，已涉及到多种生物标志物，如正构烷烃和支链烷烃、无环类异戊二烯烃、烷基环己烷、藿烷、常规的13β（H），14α（H）-三环萜烷、甾烷、4-甲基甾烷、烷基苯、单芳和三芳甾烷等。本文报道笔者在燕山地区东段辽宁省凌源县龙潭沟的上元古界青白口系下马岭组底部透镜状含沥青砂岩中发现的一个结构特殊的三环萜烷系列。作为一个完整连续的同系列，这种生物标志物系列迄今在国内外有机地球化学文献中尚未见任何报道，此次还是首次从地质样品中检测出来，并经人工合成标样共注GC-MS分析所确认。

对于地质记录中三环萜烷的研究，巴西有机地球化学家Aquino Neto等（1982、1983）首先从沉积物和石油中，依据3个人工合成标样的对比，检测与鉴定了一个C-13位上具有甲基、C-14位上含类异戊二烯长侧链的C_{19}—C_{30}三环萜烷系列（质谱基峰均为m／z 191），其中C_{22}和C_{27}同系物常缺失或者相对丰度甚低。Ekweozor和Strausz(1983)也在加拿大阿萨巴斯卡油砂的沥青中，检测出了相同的三环萜烷系列。此后，这个三环萜烷系列广泛地发现于各类地质样品中，其碳数范围扩展到了C_{45}（Moldowan和Seifert，1983）。Chicarelli等（1988）证实上述三环萜烷系C—13和C—14位2个手性中心具有4个立体异构体；Cardoso等（1985）报道在成熟的地质样品中，13β（H），14α（H）-构型的立体异构体居优势，或者只有这一种构型存在。目前这个三萜烷系列已广泛应用于油源对比、生源构成、成熟度、油气运移和生物降解等方面的有机地球化学研究，成为一种常规的生物标志物系列。

无论Aquino Neto等（1982、1983），还是Ekweozor和Strausz，在研究上述常规的三环萜烷系列时，都报道了存在着一个C_{19}同系物的同分异构体，其质谱基峰不是m／z 191，而是m／z 123。Aquino Neto等（1983）经与人工合成标样对比与分子结

构分析，鉴定出这个C_{19}异构体只具有一个13α-构型的甲基，C-14位上无任何烷基取代。此后，文献中经常见到这个C_{19}13α（甲基）-三环萜烷异构体与常规三环萜烷系列共存的报道，但是，从未提到过常规三环萜烷系列的其它碳数同系物具有类似的同分异构体存在。

笔者所研究的龙潭沟含沥青砂岩实际上是一个晚元古代时期形成的古油藏，后为相同地质时代辉长-辉绿岩岩床（同位素地质年龄为7.63亿年）的侵入活动热蚀变为含沥青砂岩。对这个含沥青砂岩的有机地球化学研究，实质上就是对古油藏储层沥青的研究。有关龙潭沟古油藏的地质背景、有机地球化学特征与生物标志物组合，笔者已有专文报道（王铁冠等，1988；王铁冠，1990；Wang Tieguan，1990），此处不再赘述。

实 验 方 法

1．样品的预处理与气相色谱分析条件，参阅王铁冠，（1990，见本书147页）

2．气相色谱-质谱分析（GC-MS）

为研究龙潭沟含沥青砂岩可溶组分中的新三环萜烷系列生物标志物，将该样品的饱和烃馏分先后用菲尼根TSQ-45型GC／MS／MS／DS系统（该仪器在江汉石油学院）和4021型四极GC／MS仪（该仪器在美国俄勒岗州立大学Simoneit教授的实验室）作平行检测分析。前者配置9610型气相色谱仪（SE-54弹性熔硅毛细柱，30m×0.25mm内径）；后者采用惠普5840A型气相色谱仪（DB-5弹性熔硅毛细柱，30m×0.25mm内径）。升温程序分别为从100至220℃，4℃／min，然后从220至300℃，2℃／min（TSQ-45型），和从65至135℃，25℃／min，再从135至300℃，2℃／min（4021型）。使用氦载气。质谱电离能量70 eV。两台仪器和两种色谱柱上，经多次分析，检测结果一致。

3．生物标志物鉴定

含沥青砂岩饱和烃馏分中，新发现的三环萜烷系列的鉴定，由三个人工合成标样加以证实。其中C_{19}同系物是依据与Aguino Neto等（1933）发表的合成标样质谱谱图对比得以确认的，C_{18}和C_{20}两个同系物是经过合成标样共注GC-MS分析验证的。后两个标样是阿根廷有机化学研究所Edmundo A. Ruvede博士的实验室人工合成的，并经过分子结构的测定解释；由于地质样品中从未报道过这两种分子，1986年Ruvede博士将他合成的标样无偿赠送有关地球化学家，交换条件是通报在什么地质样品中发现此种分子结构，以及告之其地质意义。北京石油勘探开发科学研究院黄第藩教授很荣幸地得到了Ruvede博士的馈赠后，即将上述标样连同Ruvede博士来函转交我们。在对燕山龙潭沟含沥青砂岩的研究中，上述标样得到了充分应用，从而使新三环萜烷系列的鉴定和确认有了充分的依据。

分子结构的确定

通过GC和GC-MS分析，从龙潭沟含沥青砂岩可溶组分饱和烃馏分中，检测出了两个不同的长侧链三环萜烷系列。一个是质谱具有m／z 191基峰的常规三环萜烷系列，可

能属于13β（H），14α（H）-构型（图1.1中结构a），检测到的同系物碳数分布范围从C_{19}至C_{24}。整个系列的丰度都很低，只有C_{19}和C_{20}同系物具有稍高的相对含量；由于长侧链上C-22位具有甲基支链，在这个分支点上的碳原子很难一次同时断开两个C—C键，因此这个同系列常缺失C_{22}同系物，龙潭沟含沥青砂岩也不例外（图1.2中m／z 191质量色谱图）。

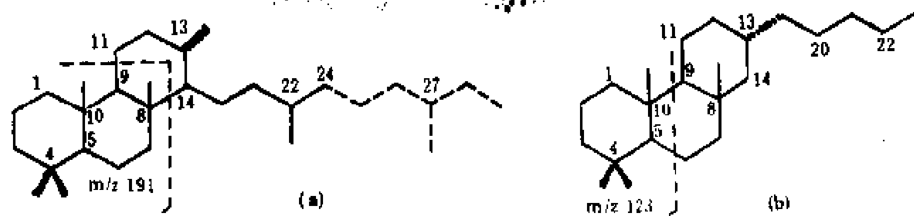


图1.1 两种长侧链三环萜烷系列的结构

（a）—常规的三环萜烷：图中只表示13β（H），14α（H）-构型，实线部分是本文检测的最高碳数同系物，虚线部分是文献报道的C_{30}同系物；（b）—新发现的三环萜烷：图中只表示本文检测的最高碳数同系物

还有一个新发现的三环萜烷系列，其同系物质谱图均以m／z 123基峰为特征，碳数分布范围从C_{18}至C_{23}连续分布完整无缺。整个系列尤以C_{19}同系物的丰度为最高，较之常规三环萜烷系列的含量高出10倍以上（图1.2中m／z 123质量色谱图）。因此，图2中m／z 248—m／z 318各分子离子质量色谱图上，只检出新三环萜烷系列各同系物的分子离子峰，而检测不出常规三环萜烷系列的分子离子峰。经与人工合成标样质谱对比（C_{19}）和标样共注（C_{18}与C_{20}），确认新发现的三环萜烷分子的环系骨架同于常规的三环萜烷的环系，但在C-13位上有一个α构型烷基长侧链取代基，C-14位上却无任何取代基团（图1.1中结构b）。图1.2和1.3中，C_{22}同系物具有相当明显的丰度，这表明新三环萜烷的长侧链上C-22位不具有支链，因而不同于常规三环萜烷。图1.4中新三环萜烷同系物保留时间自然对数，与相应分子碳数之间具有非常良好的线性关系，从而证明这个新发现的C_{18}—C_{23}三环萜烷确实属于一个连续的同系列，它们C-13位上的烷基侧链应该呈性线直链延伸，其

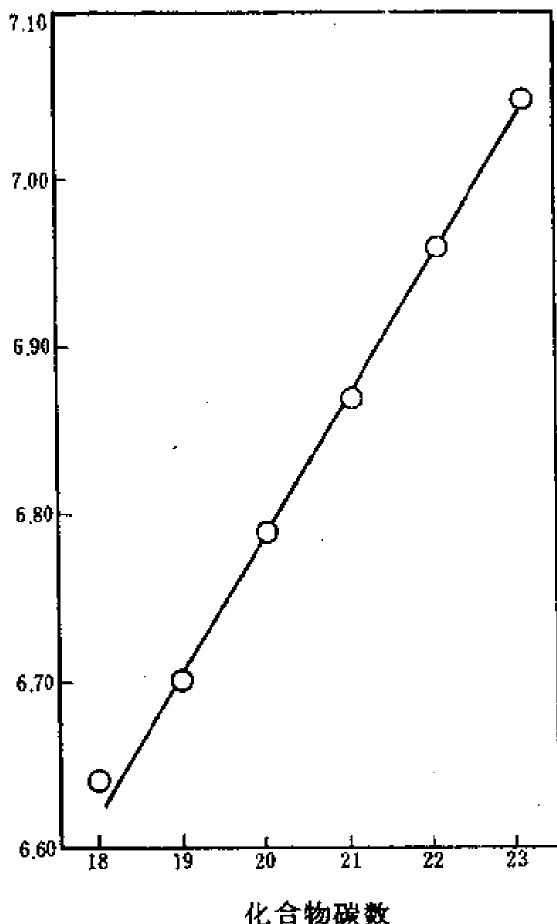


图1.4 13α（正烷基）-三环萜烷系列每个同系物的碳数与其保留时间（扫描数）自然对数的相关图

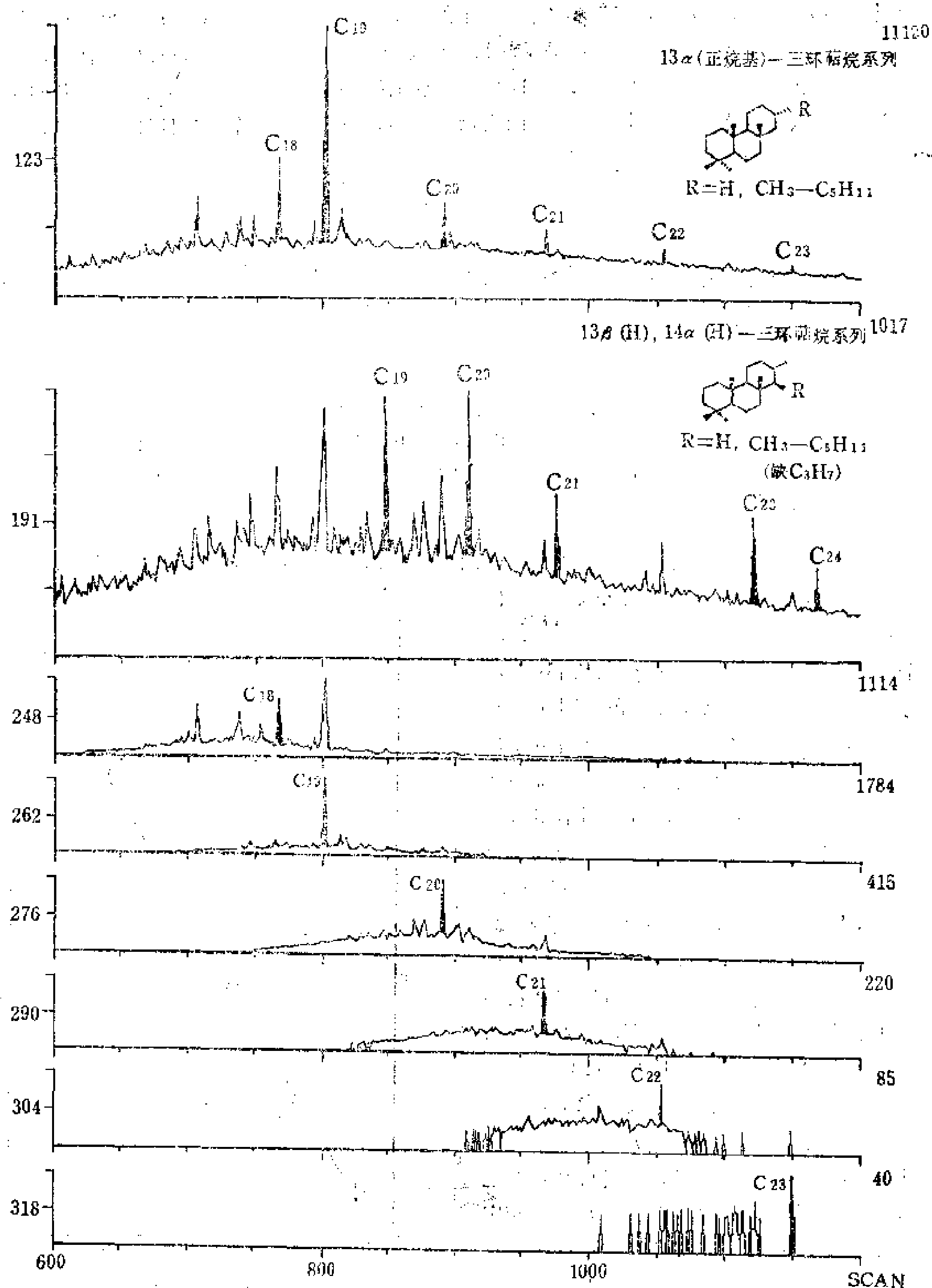


图1.2 两种不同的三环萜烷质量色谱图
m/z 123—新发现的13α(正烷基)-三环萜烷系列的总体分布；
m/z 191—常规的13β(H)，14α(H)-三环萜烷系列的总体分布；
m/z 248—m/z 318——新三环萜烷系列各同系物分子离子的分布

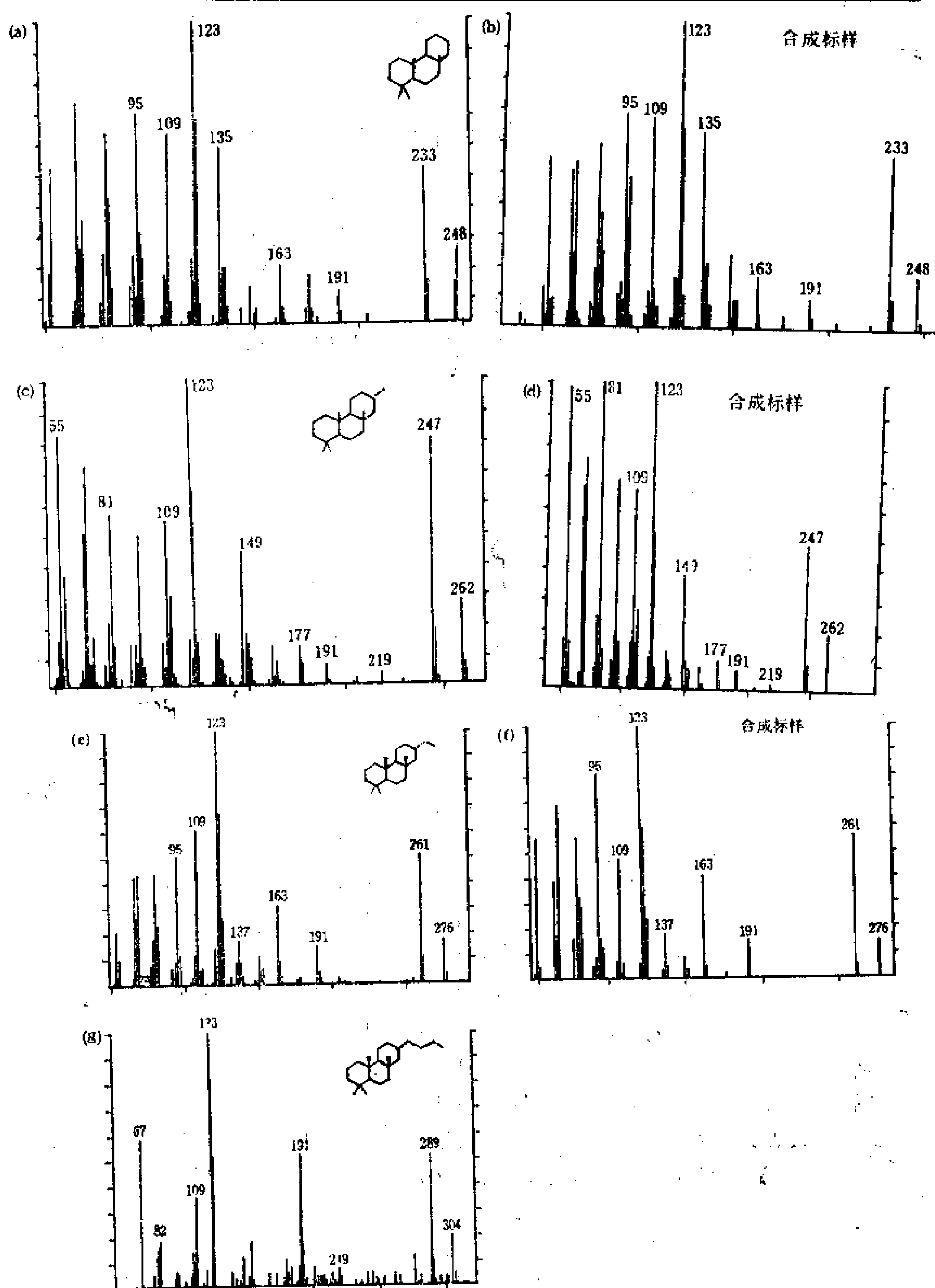


图1.3　13α（正烷基）-三环萜烷系列某些同系物的质谱图
（a）、（c）、（e）、（g）一龙潭沟含沥青砂岩中检测出来的化合物质谱图；（b）、（f）一人工合成标样质谱图（标样由E.A.Ruvede博士合成；（d）一人工合成标样质谱图（据Aquino Neto等，1983）

上不具有任何支链。因此，对这个新发现的三环萜烷系列，笔者定名为13α（正烷基）-三环萜烷系列。

生源与成因探讨

对于常规三环萜烷生源与成因的认识，由于缺乏确切的生源先质检测依据，迄今尚处于推断和假说的阶段；80年代期间，很多研究者都对此进行了有益的探索。Ourisson等（1982）根据三环萜烷在沉积物中的广泛分布，推测某些原核生物（细菌）的细胞膜成分即三环六类异戊二烯醇作为前身物形成C_{30}-三环萜烷，整个同系列是由C_{30}-三环萜烷降解的产物。Aquino Neto等（1982，1983）也提出在缺氧条件下，可能由规则的六类异戊二烯醇环化成三环六类异戊二烯醇，构成微生物膜的稳定性成分，再由三环六类异戊二烯醇进一步还原形成常规三环萜烷（见图1.5中的1和2反应）。Moldowan等（1983）和Heissler等（1984）均认为，因为从石油中已检测出更高碳数的常规三环萜烷系列同系物（可高达C_{45}），至少应有一部分三环萜烷来源于碳数更高的多类异戊二烯醇（例如，茄呢醇$C_{45}H_{73}OH$或更高的类异戊二烯醇）；在细菌中，这类多类异戊二烯醇起着向聚合的细胞壁输送糖单元和固结细胞膜的类脂物作用。鉴于在塔斯马尼亚页岩（化石藻孢子）干酪根的化学降解产物和加利福尼亚原油中，鉴定出了常规的三环萜烷酸，Simoneit（1986）指出浮游生物可能是三环萜烷前身物的来源。笔者也曾在塔斯马尼亚富藻页岩中，检测出C_{19}—C_{31}常规三环萜烷系列［见Simoneit等（1986）中的图2.8］，因此，作为常规三环萜烷生源母质的微生物不仅包含细菌，也可能包括某些藻类，可以统称为菌藻生源。

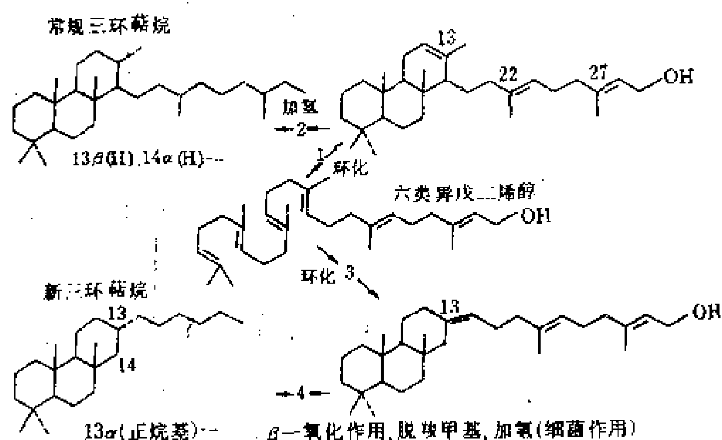


图1.5 两种三环萜烷的可能成因机理
反应1和2引自Aquino Neto等（1983）

对龙潭沟含沥青砂岩的生物标志物组合研究表明，元古代微生物（包括细菌、蓝细菌、真菌和原始藻类等）可能构成砂岩中储层沥青的生源母质（王铁冠，1990；Wang Tieguan，1990）。这一结论与前述对常规三环萜烷生源成因的认识是一致的，对于新发现的13α（正烷基）-三环萜烷可能也不例外。事实上，C_{19}新三环萜烷在许多地质样品中都与常规三环萜烷系列共存。因此，笔者认为，新发现的13α（正烷基）-三环萜烷不仅具有与常规三环萜烷相同的环系骨架，而且两者在生源与成因上可能也有相似之处，即这种C-13位上具正烷基侧链的新三环萜烷，也可能起源于规则六类异戊二烯醇的环化作用。这个环化过程与常规三环萜烷成因的差别在于，直接由C-13位上的甲基支链参与环化，使类异戊二烯基主侧链仍保留在C-13位上，构成一条长侧链（见图1.5反

应3）。据文献报道，某些细菌（如，假单胞菌和黄杆菌的一些菌种）以类异戊二烯烃的甲基支链作为碳源，可以从类异戊二烯烃上消除其甲基支链，使之变成直链结构（Cantwell等，1978）。也就是说，这些菌种中具有氧化酶，先将类异戊二烯烃的甲基支链氧化成羧甲基，同时还具有裂合酶，继而再将羧甲基从类异戊二烯主链上消除掉。因此，这类细菌的β-氧化、脱羧甲基作用和加氧作用，可以将新三环萜烷C-13位上的类异戊二烯基长侧链，改造成为直链的正构烷基（图1.5反应4）。当然，就龙潭沟含沥青砂岩而言，储层沥青的热降解作用也可能不无影响。此外，目前尚不能完全排除两种类型三环萜烷具有不同成因与演化过程的可能性。

参 考 文 献

王铁冠等，1988，石油与天然气地质，第三期。

Aquino Neto, F. R. et al., 1982, Tetrahedron Lett., No.19, p.2027—2030.

Aquino Neto, F. R. et al., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1981, p.659—667, John Wiley & Sons Limited.

Cantwell, S. G. et al., 1978, J. Bacteriology, p. 324—333.

Cardoso, J. N. et al., 1986, Advances in Organic Geochemistry 1985, p. 991—995. Pergamon Press.

Chicarelli, M. I. et al., 1988, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 52, p. 1955—1959.

Ekweozor, C. M. and Strausz, O. P., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1981, p. 746—766, John Wiley & Sons Limited.

Heisslar, D. et al., 1988, Chem. Commun, p.496—498.

Moldowan, J. M. et al., 1983, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.47, p.1531—1534.

Ourisson, G. et al., 1982, Trends Biochem. Sciences, No. 7, p. 236—239.

Rohmer, M. and Ourisson, G., 1976, Tetrahedron Lett., p. 3633—3636.

Simoneit, B. R. T., 1986, Biological Markers in the Sedimentary Record, p. 43—98, Elservier.

Simoneit, B. R. T., Grimalt, J. O. 和王铁冠，1987，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室年报1986，183—198页。贵州人民出版社。

Wang Tieguan, 1990, J. SE. Asian Earth Sci. (in Press) Pergamon Press, London.

2 概观当代树脂植物碎屑、煤化木、琥珀、煤和石油中的环状萜类

B.R.T.Simoneit, J.O.Grimalt 王铁冠

本文综述了存在于煤化木、琥珀、褐煤、沉积物以及石油中的环状萜类化合物。所涉及的样品是保存在全新统至侏罗系沉积物中的煤化木，菲律宾、以色列、加拿大、多米尼加和波罗的海的琥珀，以及斐济和德国的一些褐煤。迄今为止文献报道的令人感兴趣的石油和源岩中的树脂成因环状萜类，主要产自澳大利亚和加拿大。

煤化木抽提物主要由二萜类或倍半萜类骨架化合物组成，芳构化产物占相当高的浓度，大都为二环芳烃。琥珀中以三环二萜类以松香烷骨架及海松烷骨架的单芳或二芳衍生物为主要成分；少量的饱和结构主要为具C_3至C_5取代基的松香烷和海松烷骨架所组成，仅含少量贝壳杉烷和扁枝烷的异构体。饱和的及局部或完全芳构化的二环倍半萜类，在琥珀和煤化木中也常见到。

褐煤抽提物含有大量单芳和二芳环状萜类，其中环状三萜类的含量要比煤化木和琥珀抽提物丰度。但是，未检出甾类化合物，藿烷仅作为次要成分存在。

澳大利亚石油含有倍半萜烷和二萜烷。已确认的倍半萜骨架主要为桉叶油烷和补身烷，二萜类以贝壳杉烷和扁枝烷为主。

本文综述了各类样品中已鉴定的骨架结构类型，以及典型化合物的质量色谱图。根据所述的结构分布，可以得出如下结论："芳构化"是陆源环状萜类在成岩作用阶段的主要转化过程，是所有环状萜类演化的常规途径。

引 言

萜类或环状聚类异戊二烯化合物构成了天然产物分类中的一个大类，它们包括下列化合物类型（具有各自的碳骨架）：

单萜	$C_{10}H_{16}$	（少量）
倍半萜	$C_{15}H_{24}$	（最多）
二萜	$C_{20}H_{32}$	（多）
二倍半萜	$C_{25}H_{40}$	（少量）
三萜	$C_{30}H_{48}$	（多）

甾类（C_{21}至C_{30}）

四萜 $C_{40}H_{64}$ （多）

多萜 $(C_5H_8)n$，$n>9$（多）

（Mackenzie等（1982）、Ourisson等（1979）、Simoneit（1978；1986）认为：尽管大多数萜类由于官能团化，而导致了它们在环境中的不稳定性，其某些成岩作用产物仍可以保存在地质记录中。萜类及其衍生物在有机地球化学中的作用是作为分子标志物确定生物来源、成岩作用、后生作用和运移或搬运程度。到目前为止，有关地质体中的倍半萜、二萜类的阐述和应用为数有限，本文的目的就在于提供一些初步认识，并附有这类化合物从物质来源到地质对应物的图解说明。

这里，我们介绍一些典型的新鲜树脂、树脂风化残余物、含树脂植物煤岩组分，以及从全新世到侏罗纪的地质样品和某些石油中的倍半萜、二萜类等分子组成的资料。这些陆源标志物的主要成岩作用途径是在氧化环境条件下进行的，部分非氧化成岩作用的样品也将用于对比。

结 果 与 讨 论

作为本文实例描述的样品列于表2.1。为了进行对比，在其类脂物中遇到的主要萜类化合物类型以及其它文献中涉及到的样品也总结于此表。本文仅考虑了在烃类馏分中的环状萜类，已观察到结构骨架的总碳数趋势。但是，在萜类分类（例如，倍半萜、二萜或三萜）中，总环数没有明显的模式。这可能是由于迄今为止，只检测了有限的样品所致。认识现代树脂碎屑、沉积物、琥珀和煤化物质中萜类化合物的特征，是为了估

表2.1 样品描述、时代、来源和萜类类型

样品		时代	主要的环状萜类烃的类型[①]	其它参考文献
当代与全新世的植物	花旗松树脂	现代	单萜、倍半萜、二萜、二倍半萜	
	松树和云杉树脂	现代	单萜、倍半萜、二萜	
	Llareta（植物）	现代	倍半萜、二萜	
	松树花粉	现代	单萜、倍半萜、二萜	
	Bella Coola 渗油	全新世	倍半萜、二萜、二倍半萜	Swan，1965
	埋藏的松树渗油	全新世	倍半萜、二萜	Swan，1968
沉积物	云杉森林土壤	现代	单萜、倍半萜、二萜、三萜、多萜	
	松树森林土壤	现代	单萜、倍半萜、二萜	
	萨尼奇湾沉积物	全新世	单萜、倍半萜、二萜、三萜、多萜	
琥珀	多米尼加	渐新世	倍半萜、二萜	Sanderson和Farr，1960；Hueber和Langenheim，1986
	菲律宾，黄脂石	现代	单萜、倍半萜、二萜	
	加拿大	晚白垩世	单萜、倍半萜、二萜、二倍半萜	Walker，1935；Langenheim和Beck，1968
	以色列	早白垩世	倍半萜、二萜、二倍半萜	Nissenbaum，1975

续表2.1

样品		时代	主要的环状萜类烃的类型①	其它参考文献
煤化木和褐煤	斐济，木	中新世	单萜、倍半萜、二萜	
	斐济，褐煤	中新世	倍半萜、二萜	
	德国，褐煤	古新世	单萜、倍半萜、二萜、二倍半萜、三萜	
	Ferron砂岩，木(亚烟煤)	白垩纪	倍半萜、二萜、二倍半萜	Von Gaertner和Kroepelin, 1956; Einsele和Mosebech, 1955
	布莱克克里克组，木(褐煤)	白垩纪	倍半萜、二萜	Hatcher等，1982
	*Posidonia*页岩，木	侏罗纪	二萜、二倍半萜、三萜	Hatcher等，1982
富藻页岩	塔斯马尼亚页岩	二叠纪	倍半萜、二萜、二倍半萜、三萜	Burlingame等，1969
石油	吉普斯兰盆地和澳大利亚其它盆地	不同时代	倍半萜、二萜、三萜	Philp等，1981；1983; Alexander等，1984; Noble等，1985 a，b
	加拿大马更些三角洲盆地	白垩—第三纪	二萜、三萜	Snowdon和Powell, 1979，1982

注：①骨架结构类型见附录Ⅰ，标有点者为主要萜类类型

价生物成因先质的成岩作用演化。这些有机物质，主要来源于陆源树脂维管植物。为了比较，藻孢子煤样也包括在内。

1．倍半萜类

有关地质体中倍半萜的最早报道，是Bendoraitis（1974）在石油中发现的卡达烯（Cadalene，Ⅱ）和其它C_{14}与C_{15}二环烷烃。随后，Simoneit（1986）在化石树脂、沉积物和石油中鉴定出了各种各样其它的倍半萜。

图2.1示出的例子是一个全新世植物Bella Coola渗出的油样（不列颠哥伦比亚，圆木，Swan，1965）样品中的倍半萜组分。其主要化合物是芳香烃，它们可能来源于杜松烯（Cadinene，m／z 204、206，或杜松醇，或二者兼而有之）天然产物先质的氧化成岩改造。经标样对比，其中占优势的化合物是脱氢白菖烯［1,6-二甲基-4(2-丙基)-1,2,3,4-四氢萘，m／z 202，结构Ⅰ，包含二个异构体］，并含有大量的5,6,7,8-四氢卡达烯（m／z 202，Ⅰ）和卡达烯［1,6-二甲基-4(2-丙基)萘，m／z 198，Ⅱ］。此外，还有少量不同的烷基二氢萘中间产物（$C_{15}H_{20}$，m／z 200）。尽管本文没有分析雪松木产物和石油，在这些样品中并未见到被认为是各种化石树脂（例如，Douglas和Grantham，1974；Grantham和Douglas，1980）或石油(例如，Alexander等，1984)特征的雪松烷和其它倍半萜衍生物。

图2.2总结了杜松烷系列从天然产物到近代地质记录中观察到的化合物成岩作用历程。杜松烯和杜松醇是具有这种结构骨架的主要天然产物（例如，Simonsen和Barton，1961）。在所分析的现代和近代样品中，未检测出杜松烷；但是，这样的结构在地质上较成熟的样品中曾遇到过，在这种情况下，其可能从干酪根中键合的杜松醇等，经裂解

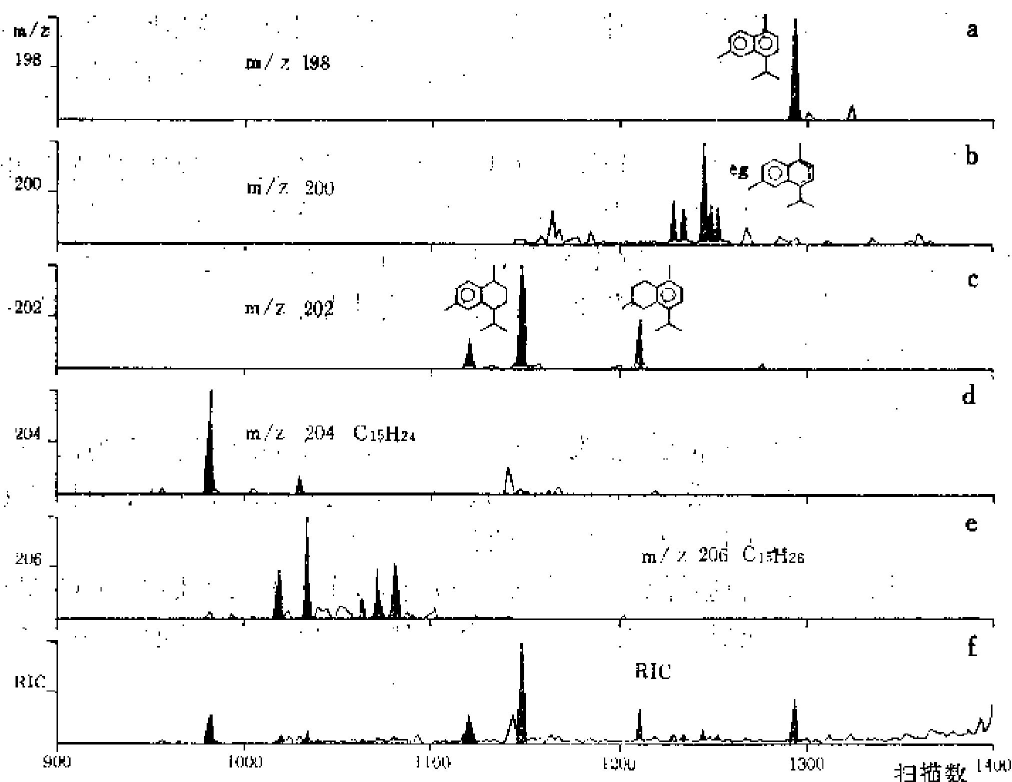


图2.1 加拿大布列颠哥伦比亚Bella Coola渗油中，倍半萜烃类GC-MS资料的显著特征
a—m/z 198 $C_{15}H_{18}$; b—m/z 200 $C_{15}H_{20}$; c—m/z 202 $C_{15}H_{22}$;
d—m/z 204 $C_{15}H_{24}$; e—m/z 206 $C_{15}H_{26}$; f—总离子流图

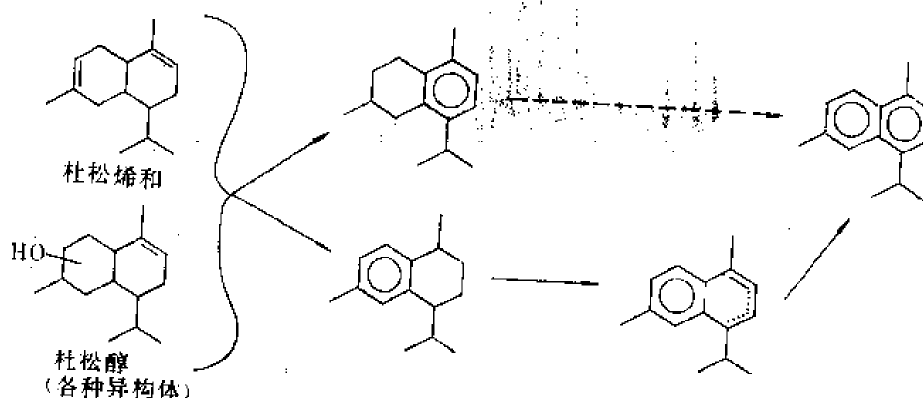


图2.2 杜松烯和杜松醇到烃类的成岩作用图解

而产生（例如，Bendoraitis，1974；Richardson和Miller，1982；Kagramanora等，1982；Philp等，1981，1983；Livsey等，1984；Alexander等，1984；Noble等，1985 a，b）。

本文检测的琥珀，其时代范围从全新世到早白垩世（表2.1），并认为是保存在地质记录中的树脂产物（例如，Langenheim，1969；Hueber和Langenheim，1986）。它们的环状萜类含量低，但是各种单萜、倍半萜和二萜骨架可以辨认出来。菲律宾黄脂石（Copalite）含有诸如萜烯（Menthene）和莰烯（Camphene）之类的衍生物游离单萜

类。采自以色列、加拿大和菲律宾的琥珀含有大量的具杜松烷和桉叶烷骨架的倍半萜类，煤化木和褐煤样品(中新统至侏罗系，表2.1)主要含有杜松烷和桉叶烷（eudesmane）系列的倍半萜类。

据Bendoraitis（1974）和Philp等（1983），在许多澳大利亚原油及其相应的生油岩和其它不同地区的石油中，已鉴定出二环倍半萜类。Alexander等（1984）资料，用合成的标样，已证实了补身烷（锥满烷，Drimane）和桉叶烷（Eudesmane）存在于许多澳大利亚原油中。这些化合物似乎是微生物或陆源来源或二者均有。但是，这些资料也还不是结论性的。

2. 二萜类

地质记录中鉴定出的环烷二萜类Simoneit（1977，1986）已有所评述，它们主要由松香烷（Abietane）、海松烷(Pimarane)、贝壳杉烷（Kaurane）、扁枝烷（Phyllocladane）和半日花烷（Labdane）系列的衍生物组成。

根据一个现代新鲜树脂样品（花旗松，Douglas Fiv）二萜类烃的GC-MS资料（图2.3）与已发表的二萜类成分的对比，主要由天然产物组成（例如，Rowe等，1972；

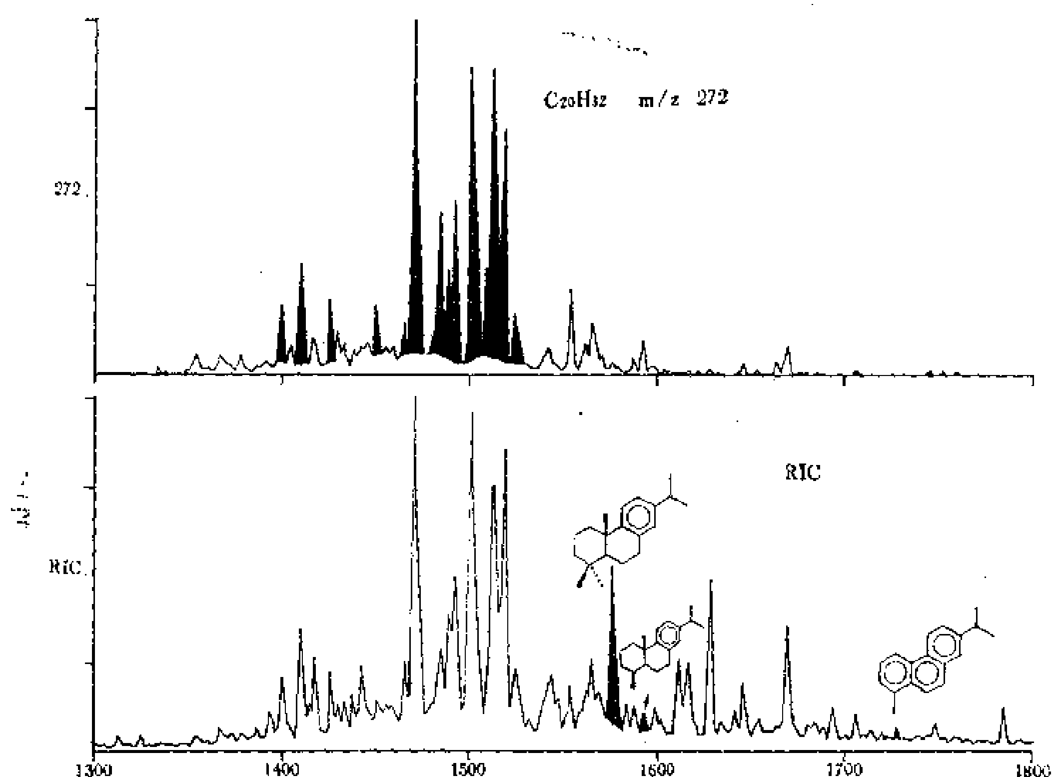


图2.3 现代花旗松新鲜树脂中二萜类GC-MS资料的显著特征

上图：m/z 272 $C_{20}H_{32}$；下图：总离子流图

Zinkel and Conner，1973；Kutney等，1973；Zinkel and Critchfield，1974；Zinkel，1976），即具有松香烷（Ⅳ）和海松烷（Ⅴ）骨架的各种二烯（m／z 272）和少

量的扁枝烯（Ⅵ）。其成岩作用产物诸如脱氢松香烷（Dehydroabietane，Ⅶ）、脱氢松香亭（Dehydroabietin，Ⅷ）和惹烯（Retene，Ⅸ），则系次要成分（图2.3b）并存在于较新鲜的树脂中(Rowe和Nagasmpagi，1971)。全新世Bella Coola渗油中占主要地位的二萜类烃（图2.4）是4α(H)-脱氢松香亭（Ⅷ，Swan，1965）、4β(H)-脱氢松香亭和脱氢松香烷（Ⅶ）。其饱和的相似物仅以微量存在。据Swan（1965）推测该油苗来源于花旗松中初始高含量的松香酸，经氢歧化作用和脱羧基作用而形成的。Swan（1968）从埋藏的松木(北温哥华，不列颠哥伦比亚)中抽提得到的一个类似油样也具有相似的组成。该树木的放射性碳年龄为32 000年，其石化作用过程业已开始。成岩作用在碱性缺氧条件下开始，这种条件并不形成饱和三环二萜的主要组分，而是产生还原脱羧基作用所观察到的化合物组合。

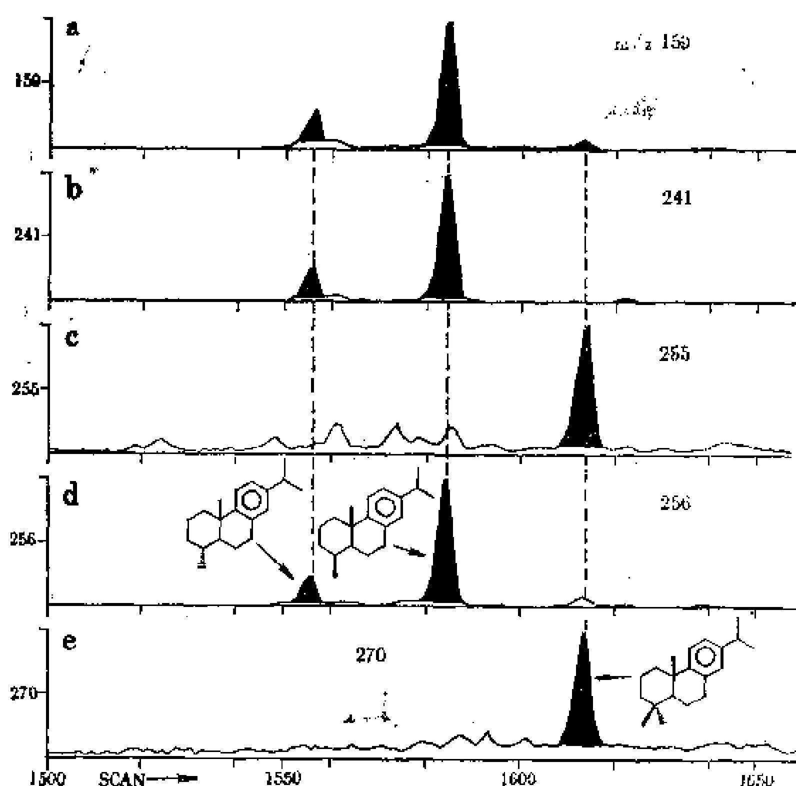


图2.4 加拿大不列颠哥伦比亚贝拉·库拉油样中，脱氢二萜类GC-MS主要离子的解释
a—m/z 159; b—m/z 241; c—m/z 255; d—m/z 256 $C_{19}H_{28}$; e—m/z 270 $C_{20}H_{30}$

图2.5为杉树森林土壤样品，说明树脂碎屑搬运到沉积物和土壤中去的过程。随着诸如西蒙内莉烯（Ⅹ）与其降同系物，即降松香-6、8、11、13-四烯，和13-甲基罗汉松-8、11、13-三烯（Ⅺ）之类附加产物的出现，附加的氧化性成岩作用是明显的。例如，与脱氢松香亭和惹烯比较，脱氢松香烷的浓度相对下降。从而，在土壤和沉积物中，来自树脂的化合物，被来自植物蜡的正烷烃所稀释。天然产物倍半萜类和二萜类的芳构化对应物，也已由其它研究者（例如，Barnes和Barnes，1983；Ntsikoussalabongui，1983；Albaiges等，1984）从不同的现代环境样品鉴定出来。树脂碎屑在氧化与缺氧条件下沉积作用之比较，揭示了在厌氧细菌系统中具有高的二萜类化合物总浓度，并以

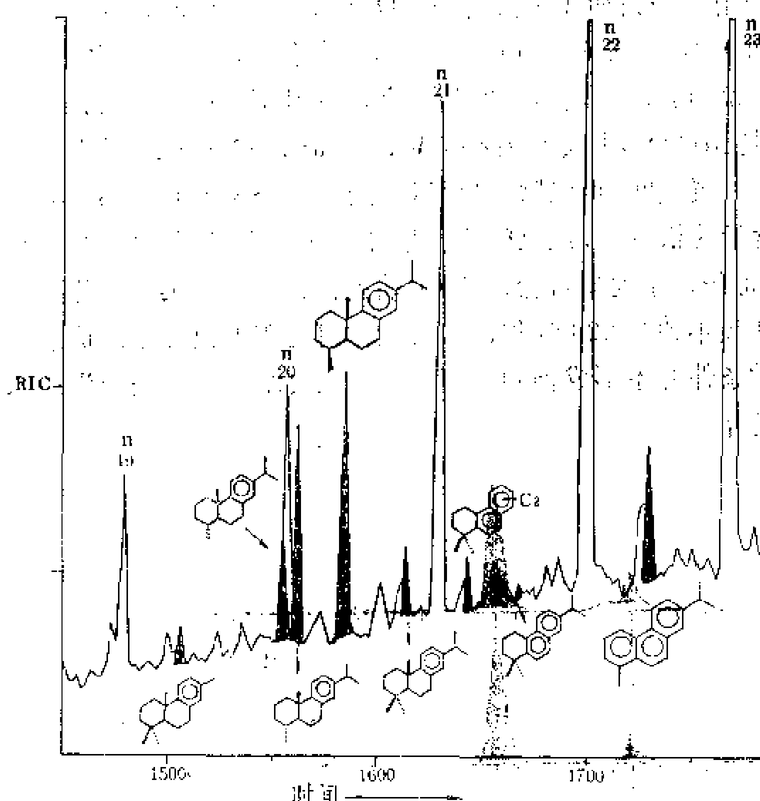


图2.5　在加利福尼亚州西拉·内华达杉树森林土壤中，二萜类残余物与正烷烃和其它支链／环烷烃类混合物的总离子流图

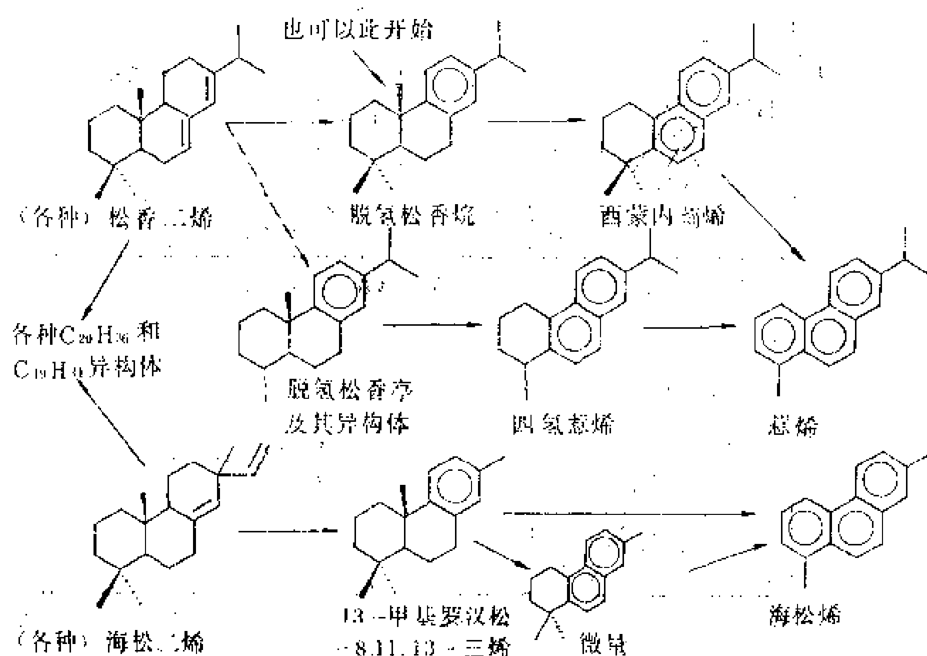
惹烯(Ⅸ)占优势，而在氧化系统中，氢化的类似化合物浓度较低(据Barnes和Barnes，1983)。

图2.6总结了普通树脂二萜类的成岩作用过程。各种天然产物松香烯和海松烯经历了逐次的芳构化作用，伴随有很小的还原作用。相应的松香酸和海松酸主要发生芳构化和脱羧基作用。本文所分析的现代和近代样品中，推断起源于海松烷系列的二降化合物的出现(图2.6)，以及在一个褐煤中，三降-降脱氢松香酸的报道(据Swan等，1980)，表明海松烷系列随着一个甲基或乙基团的丢失(C_2丢失>C_1丢失)，通过氧化性的脱烷基作用，而具有芳香性。四环二萜类(如，贝壳杉烯、扁枝烷，Ⅵ)的早期成岩作用尚未被阐明。而二环二萜类(如，半日花二烯)的早期成岩作用，主要为快速的聚合作用(据Gough和Mills，1972；Mills等，1984)。

这些推论可能应用于地质样品，例如：琥珀、煤化木、褐煤和某些石油(表2.1)。这些采自加拿大、菲律宾、以色列和多米尼加的琥珀，主要含有松香烷、海松烷、半日花烷、贝壳杉烷、扁枝烷系列的二萜类烃，以及各种降衍生物。就这些琥珀的倍半萜类和二萜类而言，饱和系列或未经改造的系列或它们二者的天然产物较之芳构化衍生物更为发育。波罗的海琥珀的类似成果，已有详细报道，其主要成分为松香烷、海松烷和半日花烷系列的二萜类(据Mills等，1984；Gough和Mills，1972)。图2.7c归纳了这些琥珀样品中总萜类烃的分布，其分布型式类似于现代植物树脂和接受这种物质转入的沉积物(分别参阅图2.7a和b)。应当指出的是来源于这种现代和近代样品中的烃馏分中的萜类，未必一定反映总萜类分布的面貌，因为大多数化合物组成了极性的馏分(例如，Mills等，1984)。

本文检测的煤化木和褐煤样品，其时代分布从中新世到侏罗纪(表2.1)，并且代表了植物与微生物碎屑具有陆源植物有机质优势的混合物。它们主要含有倍半萜和二萜类，以及少量的二倍半萜类(三环萜类)、三萜类，有时还有单萜类(表2.1)。由于植物表皮蜡的大量存在，特别是大于C_{23}的正烷烃的存在(如，褐煤、页岩)，在某些

a 烃类



b 酸类

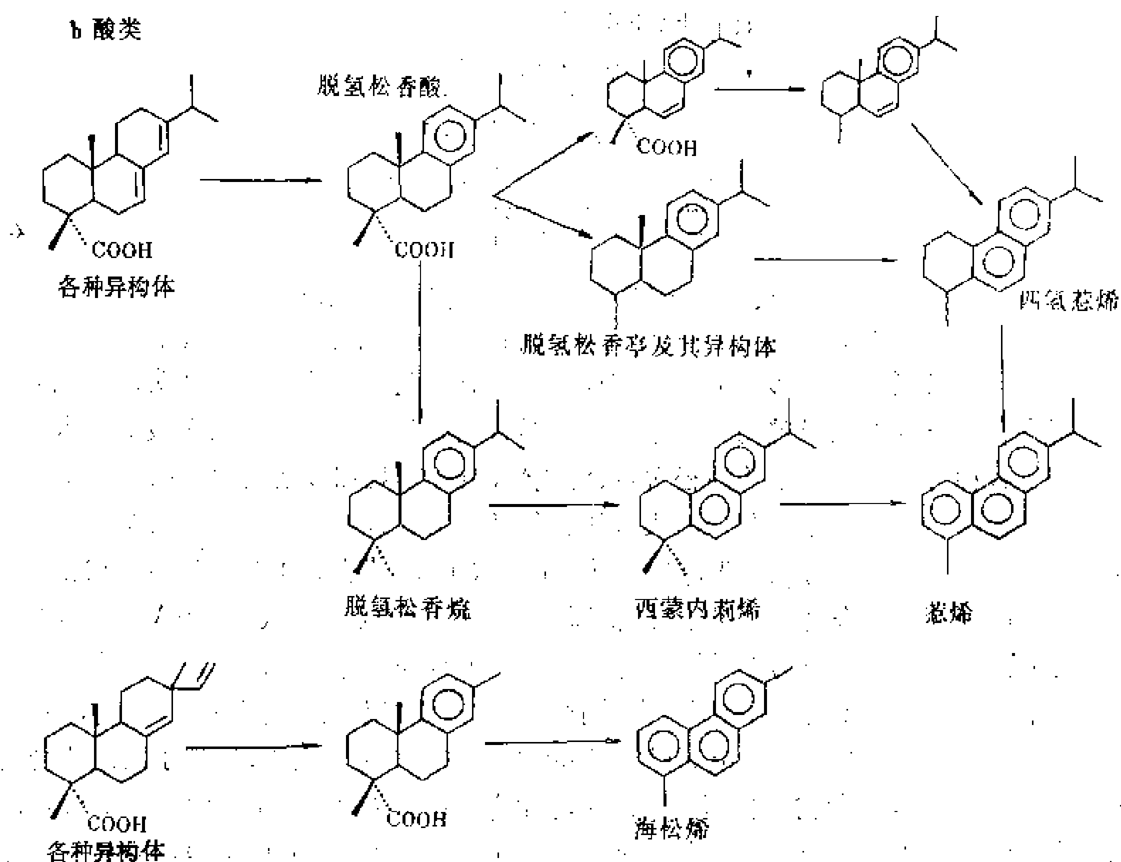


图2.6　松香烷型和海松烷型二萜类成岩作用图解

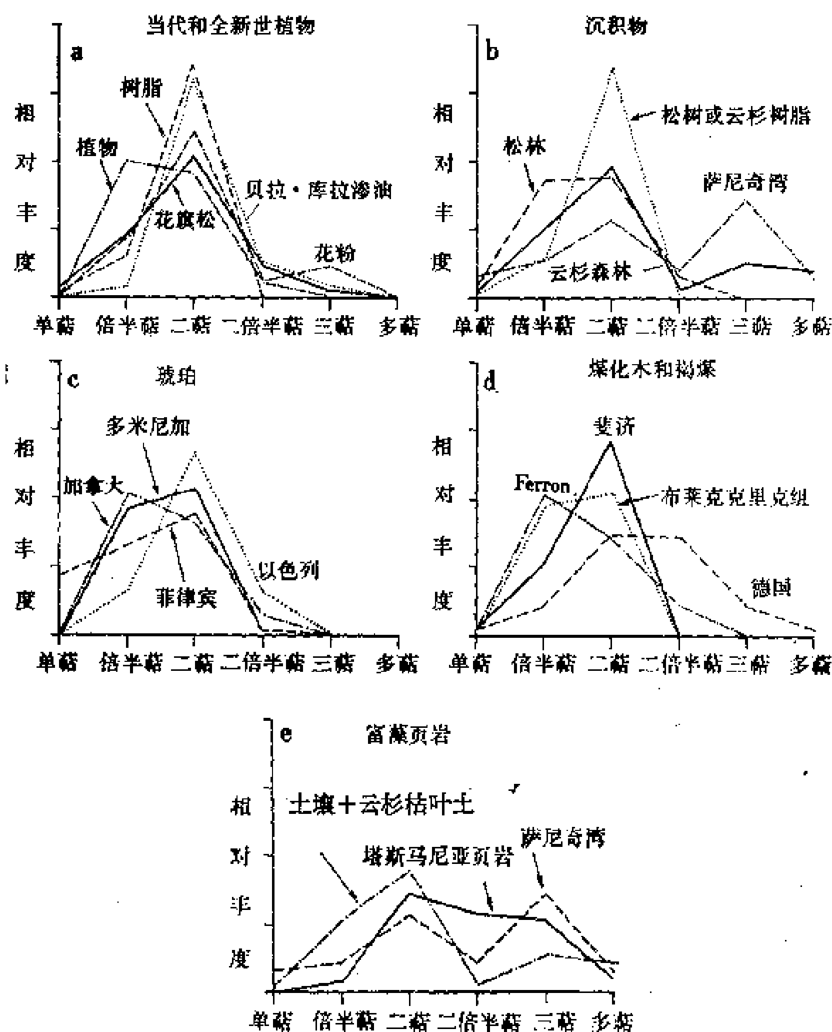


图2.7 在所讨论的样品中，萜类的概要分布

a—现代和近代植物；b—沉积物；c—琥珀；d—煤化木与褐煤；e—富藻页岩等

样品中，萜类被稀释了很多，而在其它样品中，它们是占优势的。在萜类的类型和分布上，不存在明显的型式或趋向，每个样品都是特别独特的。然而，大多数煤化木样品包含着具有各种芳构化烃衍生物的松香烷、海松烷、贝壳杉烷和扁枝烷系列的二萜类。褐煤具有与煤化木相同的倍半萜和二萜类骨架。但是，另外也有一定量的三萜类，以来源于微生物活动的藿烷系列为主。褐煤的极性烃馏分（F_2，芳香烃）含大量的芳构化的三萜类。人们认为这些化合物有两个主要来源，一个是由藿烷骨架从D环到A环的逐渐芳构化作用过程中的中间产物构成微生物起源（据Greiner等，1977），另一个是由高等植物产生的五环三萜类的A环至E环芳构化作用的产物组成（据Wakeham等，1980；Simoneit，1980，1986；Simoneit等，1986）。在第二种情况下，发现了两组化合物，一组由丢失A环后，经芳构化作用生成的四环化合物组成（据Laflamme和Hiles，1979；Wakeham等，1980；Simoneit等，1986）。另一组由直接从先质（即，香树素，无羁萜、羽扇酮、蒲公英赛酮等）通过A环含氧官能团的还原作用或脱水作用或二者同时进行，以及随后的芳构化作用，产生的五环烃类所组成（据Laflamme和Hiles，1979；

Wakeham等，1980；Chaffee和Johns，1983）。

一般说来，煤化木和褐煤含有氧化的和还原的萜类两种沥青混合物，其中碳骨架像在琥珀中那样被保留（图2.7d），而芳香烃馏分中含有脱羧基的衍生物。

对石油进行过二萜烷烃的分析，在一些石油中检测出了大量的二萜类。Mackenzie三角洲盆地的原油中，山达脂海松烷（Sandarocopimarane）是主要的二萜烷（据Snowdon和Powell,1979；1982）。最近，分析了采自澳大利亚吉普斯兰德（据Gippsland）和波斯（Perth）盆地的原油和沉积物（据Philp等，1981，1983），发现了一组四环二萜烷。这些化合物是后来通过与标样对比而阐明的，它们构成具有贝壳杉烷、扁枝烷（Ⅵ）和白叶烷骨架的烃类（据Noble等，1985a、b）。这些结构骨架在扁枝松和贝壳杉中是普遍存在的，并证明是另外一套高等植物的陆源标志物（据Philp，1985）。

上述资料可以与一个富藻页岩（塔斯马尼亚的塔斯马尼亚页岩）的三环萜类进行对比。这个占优势的系列在其质谱图上（图2.8）是以m／z 191为基峰的结构。这个系列

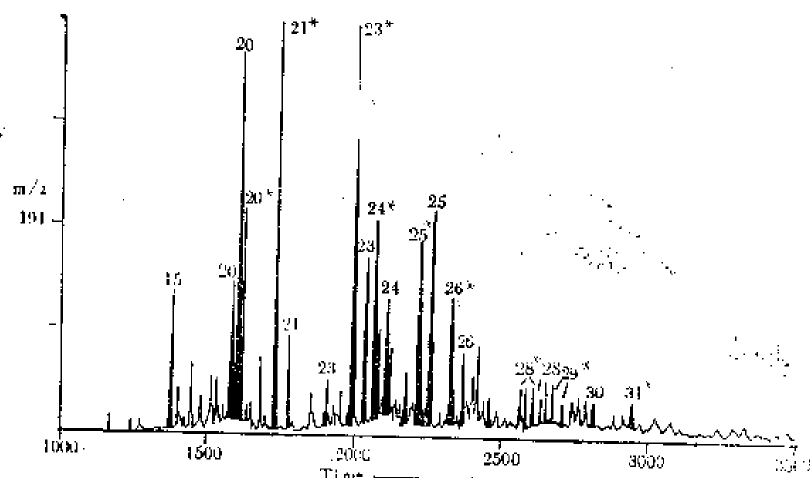


图2.8　一个富藻页岩（塔斯马尼亚的塔斯马尼亚页岩）的烃馏分GC-MS分析

m/z 191质量色谱图

与峰对应的数字表示碳骨架，星号指示三环萜烷

被很多研究者（如，Anders和Robinon，1971；Reed，1977；Simoneit和Kaplan，1980）描述过，后又为合成标样所证实（据Aquino Neto等，1982，1983；Ekweozor和Strausz，1983）其三环萜烷的开裂型式与保留时间相吻合。陆源样品未检测到描述过的芳香二萜类。然而，以杜松烷和其他骨架为基础的倍半萜类是存在的。塔斯马尼亚页岩的总萜类分布，可与土壤枯树枝和美国西部华盛顿州萨尼奇湾（Saanich Inlet）沉积物对比（图2.7e），其主要的差别在于塔斯马尼亚页岩具有增强了的二倍半萜烷（三环萜烷，Ⅻ）含量。

现代倍半萜类和二萜类残余物这些不同的资料与下述解释是一致的：游离化合物趋向于被降解，而且也正是键合的标志物馏分（例如，酯化的萜醇或缩合的萜稀）这些馏分最终产生了在成熟样品中（例如石油）观察到的饱和多环萜烷烃，其来源为树脂（琥珀）成分构成的“干酪根”。

结 论

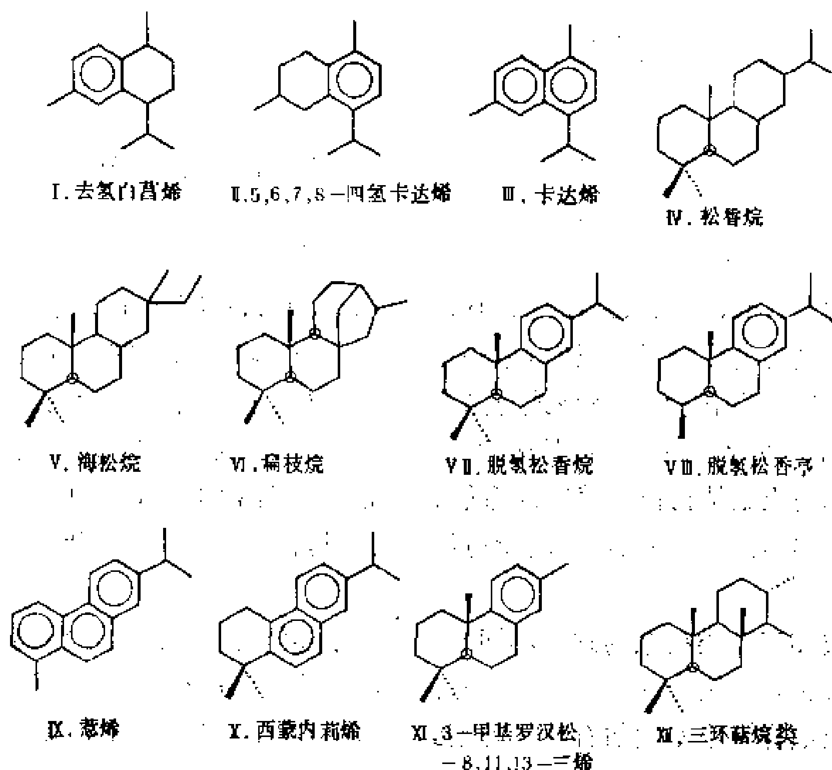
就地质记录中倍半萜类和二萜类的保存而言，树脂体是其保存极好的煤岩显微组分。在成岩作用期间，游离萜类通过氧化、脱羧、脱烷基和脱氢作用，受到广泛的降解。资料表明，在成熟的样品（例如，石油）中遇到的饱和环状萜烷类，来源于大分子有机组分（即干酪根），在成岩作用形成干酪根期间，天然产物被键合（例如，萜醇的键合成酯或醚，萜稀键合成聚萜稀）。

二萜类是陆源树脂植物的极典型的生物标志物，而大多数倍半萜类可以具有陆源高等植物和藻类两种起源。含树脂的高等植物并非以藿烷类、二倍半萜为主，而以二萜类占优势。碳数范围更大的三环萜类（Ⅻ）未见于树脂和琥珀，但是，据推测它们起源于微生物（例如某种藻类）。

本文讨论大多数样品的成岩作用，系碳和氢的氧化性丢失，由此产生芳构化烃衍生物。极性的天然产物成分（例如，萜醇、萜烯）经历键合和聚合反应，从而被结合到大分子有机组分中。在强还原环境条件下（例如，缺氧的峡湾）观测到少量的二萜烷类。有机质成熟较高的地质样品，含有的组分比例不等，例如二萜烷对芳香二萜烃，其中饱和的相似化合物似乎来源于大分子有机组分。有机抽提物（沥青）或干酪根裂解产物的烃类与极性（如羧酸）馏分二者中的二萜类和倍半萜类，是生物标志物应用方面，最有效的物源标志。

附录2.I

本文引用的化学结构式



参 考 文 献

Albaiges, J. et al., 1984, Advances in Organic Geochemistry 1983, p.237—248. Pergamon Press.

Alexander, R. et al., 1984, Advances in Organic Geochemistry 1983, p.63—70. Pergamon Press.

Anders, D. E and Robinson, W. E., 1971, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 35, p.661—678.

Aquino Neto, F. R. et al., 1982, Tetrahedron, Vol.23, p.2027—2030.

Aquino Neto, F.R.et al., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1981, p.659—667. John Wiley & Sons Limied.

Barnes, M. A. and Barnes, W. C., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1981, p. 289—298, John Wiley & Sons Limited.

Bendoraitis, J. G., 1974, Advances in Organic Geochemistry 1973, p. 203—224. Editions Technip.

Burlingame, A. L. et al., 1969, Advances in Organic Geochemistry 1968, p. 131—155. Pergamon Press.

Chaffee, A. L. and Johns, R. B., 1983, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 47, p. 2141—2155.

Douglas, A. G. and Grantham, P. J. , 1974, Advances in Organic Geochemistry 1973, p. 261—276. Editions Technip.

Einsele, G. and Mosebach, R., 1955, Neues Jb. Geol. und Paläontol. Abh. Vol. 101. p. 319—430.

Ekweozor, C. M. and Strausz, O. P., 1982, Tetrahedron. Lett., Vol.23, p. 2711—2714.

Gough, L. J. and Mills, J. S., 1972, Nature, Vol. 239, p. 527—528.

Grantham, P. J. and Douglas, A. G. , 1980, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 44, p.1801—1810.

Greiner, A. C. et al., 1977, J. Chem. Res. (M), p. 3828. Hatcher, P. G. et al., 1982, Org. Geochem., Vol. 4, p. 9—18.

Hueber, F. M. and Langenheim, J. , 1986, Geotime Vol. 31, p. 8—10.

Kagramanova, G. R. et al., 1976, Neftekhimiya, Vol. 16, p. 18—22.

Kutney, J. P. et al., 1973, Tetrahedron, Vol. 33, p. 3115—3118.

Laflame, R. E. and Hites, R. A., 1979, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 43, p. 1687—1691.

Langenheim, J. H., 1969, Science, Vol. 163, p. 1157—1169.

Langenheim, J. H., and Beck, C. W., 1968, Botanical Museum Leaflet, Harvard University, Cambrige, Vol. 22, p. 65—120.

Livsey, A. et al., 1984, Org. Geochem., Vol. 6, p. 73—81.

Mackenzie, A. S. et al., 1982, Science, Vol. 217, p. 491—504.

Mills, J. S. et al., 1984, Chem. Geol., Vol 47, p. 15—39.

Nissenbaum, A., 1975, Naturwiss., Vol. 62, p. 341—342.

Noble, R.et al., 1985 a, Chem. Commu., p. 32—33.

Noble, R. et al., 1985 b, Geochim.Cosmochim. Acta Vol. 49, p. 2141—2147.

Ntsikoussalabongui, B., 1983, Influence damendements azotés et phosphorsé sur l'évolution de la matière Orgnique (lipides, trsterpènes, steroides), Thèse Docteur, l'Université de poitiers, p.126.

Ourisson, G. et al., 1979, Pure & Applied Chem., Vol. 51, p. 709—729.

Philp, R. P., 1985, Mass Spec. Revs, Vol.4, p. 1—54.

Philp, R. P. et al., 1981, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 45, p. 1173—1180.

Philp, R. P. et al., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1981, p. 693—704. John Wiley & Sons Limited.

Reed, W. E., 1977, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 41, p. 237—247.

Richardson, J. S. and Miller, D. E., 1982, Anal Chem., Vol. 54, p. 765—768.

Rowe, J. W. and Nagasampagi, B. A., 1971, Phytochemistry, Vol. 10, p. 1647—1651.

Rowe, J. W. et al., 1972, Phytochemistry, Vol. 11, p. 365—369.

Sanderson, M. W. and Farr, T. H., 1960, Science, Vol. 131, p. 1313.

Shaw, G.J.et al., 1980, Advances in Organic Geochemistry 1979, p. 281—286. Pergamon Press.

Simoneit, B. R. T., 1977, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 41, p. 463—476.

Simoneit, B. R. T., 1978, Chemical Oceanography, Vol. 7, p. 233—311. Academic Press.

Simoneit, B. R. T., 1980, The Impect of the Treibs Porphyrin Concept on the Modern Organic Geochemistry, p. 133—158. Bayerische Julius Maximilian Universität.

Simoneit, B. R T., 1986, Biological Markers in the Sedimentary Record, p. 43—98. Elsevier.

Simoneit, B. R. T. and Kaplan, I. R., 1980, Mar. Environ. Res., Vol. 3, p. 113—128.

Simoneit, B. R. T. et al., 1986, Advances in Organic Geochemistry 1985, p. 877—889. Pergamon Press.

Simonsen, Sir J. L. and Barton, D. H. R., 1961, The Terpenes, Vol. Ⅲ. Cambridge University Press. p. 579.

Snowdon, L. R. and Powell, T.G., 1979, Bull. Can. Petrol. Geol., Vol. 27, p. 139—162.

Snowdon, L. R. and Powell, T. G., 1982, Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull, Vol. 66, p. 775—788.

Swan, E. P., 1965, Forest Prod. J., Vol. 15, p. 272.

Swan, E. P., 1968, Bi-Monthly Res. Notes, Vol. 24, p.8.

Von Gaertner, H. R. and Kroepelin, H., 1956, Erdöl und Kohle, Vol. 9, p. 680—682.

Wakeham, S. G. et al., 1980, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 44, p. 415—429.

Walker, T. L., 1935, Proc. Geol. Soc. Am. 1934, p. 418.

Zinkel, D. F., 1976, Phytochemistry, Vol. 15, p. 1074—1075.

Zinkel, D. F. and Conner, A. H., 1973, Phytochemistry, Vol. 12, p. 938—939.

Zinkel, D. F. and Critchfield, W. B., 1974, Phytochemistry, Vol. 13, p. 2876—2877.

3　河北卢龙藻煤中的长侧链 8β(H)-补身烷及8,14-断藿烷系列

王铁冠　B.R.T.Simoneit　R.P.Philp　俞仲平

借助于GC和GC-MS/MS分析，从河北卢龙侏罗系藻煤的饱和烃馏分中，检测和鉴定出了C_{14}—C_{23}长侧链8β(H)-补身烷系列和C_{27}—C_{32}8,14-断藿烷系列。这种长侧链8β(H)-补身烷可能具有多种前身物，即可以由三环萜烷、8,14-断藿烷和藿烷，经C环开环或链开裂所形成。

引　言

众所周知，具有一个长侧链的多环烷烃同系物(例如，三环萜烷和藿烷)是许多地质样品常见的成分。此外，某些双环萜烷和四环三萜烷的单体化合物或同系列，也引起了人们的注意。

Philp等(1981)的一篇文章附图中，显示出三个澳大利亚原油样品都具有一个C_{15}—C_{21}的双环烷烃系列，并以C_{16}和C_{18}同系物居优势。Alexander等(1984)进一步证实上述系列中的C_{15}和C_{16}双环烷烃分别为8β(H)-补身烷和升补身烷。此后，Dimmler等(1984)也从加拿大阿萨巴斯卡原油和沥青中，检测出一个具有相同立体化学结构的C_{15}—C_{24}双环萜烷同系列，其中也呈现出C_{16}、C_{18}和C_{23}的相对优势。此外，Schmitter等(1982)还报道对C_{27}、C_{29}和C_{30} 8,14-断藿烷的检测和鉴定。

本文报道在河北卢龙一种藻煤饱和烃馏分生物标志物组合中，长侧链8β(H)-补身烷系列与8,14-断藿烷系列的发现，并且探讨其成因联系。

地　质　背　景

这里所研究的煤样及其顶、底板泥岩样品采自河北省卢龙县鹿尾山的一个废弃煤矿。该矿的含煤地层属于中侏罗世四海组①，原河北省第五地质大队将该藻煤鉴定为油页岩，其含油率为0.1—4%以上。

据有机岩石学镜下鉴定，该煤层样品中具有相当数量的无机成分(占11.5—14.3%)和矿物沥青基质(占22.7—31.4%)，而有机组分则占54.3—65.7%，其中藻类体占绝对优势(表3.1)。因此，可确认为此属于腐泥煤，即藻煤。该煤层样品的镜质体反射率R_o为0.65—0.67%(表3.1)，表明其有机物质处于临界成熟状态。然而，这些藻煤中

① 据河北省区域地质测量大队(1967—1969)青龙幅1/20万区域地质图。

表3.1　藻煤的有机岩石学鉴定结果

样品号	镜质体反射率(%)	煤的组成(%)			煤岩组分(%)					
		[illegible]	矿物沥青基质	有机组分	[illegible]	壳质组				惰性组
						总量	藻类体	沥青质体	渗出体	
No.1	0.67	11.5	22.7	65.7	0.6	96.2	84.4	7.2	1.7	3.1
No.2	0.65	14.6	31.4	54.3	5.4	89.6	85.4	4.1	1.1	4.9

的藻类体似乎遭受了强烈的降解，以致藻类体的内部结构不甚清晰。

实　验

1. 样品及其预处理

按照有机岩石学观察，从鹿尾山矿坑采集了煤层综合样及三个分层块样，供有机地球化学研究。这些样品经缩分后，粉碎至120目，再从中缩选25—50g子样，在索氏抽提器上，用二氯甲烷恒温50℃抽提72小时。抽提物采用柱色谱法定量分离成饱和烃、芳烃、非烃和沥青质馏分。选择一个饱和烃馏分，进一步用S-115 20%Al_2O_3 7Å分子筛（Union Carbide公司）络合，获得其支链烷烃和环烷烃子馏分。

2. 气相色谱分析（GC）

藻煤的饱和烃馏分及其支链与环烷烃子馏分用于气相色谱分析，使用惠普公司5890型气相色谱仪，配置DB-5弹性熔硅毛细柱(26m×0.25mm内径)。程序升温条件从65至135℃，25℃／min，而后升至300℃，2℃／min。使用氦载气。

3. 色谱-质谱分析（GC-MS）

在菲尼根TSQ-45型三级四极质谱系统上，对饱和烃馏分作色质分析。在9610型色谱仪上装置SE-54弹性熔硅毛细柱(25m×0.25mm内径)。程序升温从100至200℃，4℃／min，然后升至300℃，2℃／min。使用氦载气。

4. 色谱—串联质谱分析（GC-MS／MS）

选用一个支链与环烷烃子馏分，在菲尼根TSQ-70型三级四极质谱系统上，进行GC-MS／MS分析，主要采用母离子扫瞄方式。在瓦伦3400型色谱仪上配置HT-5弹性熔硅毛细柱（25m×0.25mm内径）。程序升温从40至160℃，10℃／min，然后再继续升到300℃，3℃／min。质谱仪采用氩作碰撞气体，碰撞压力为0.28毫托①，碰撞能量为15eV，电子能量为70eV。

成果与讨论

1. 生物标志物组合

卢龙藻煤以具有高抽提物含量及高总烃含量为特征，分别可达0.68—1.54%和3114—6237ppm（表3.2）。藻煤的饱和烃／芳烃值也高达0.67—0.82%，显示出腐泥

① 1托=133.332帕。

表3.2　卢龙藻煤抽提物的族组成

样品编号	抽提物族组成					抽提物含量	总烃含量	
	烃类		非烃	沥青质	饱芳比		在抽提物中	在藻煤中
	饱和烃 (St, %)	芳烃 (Ar, %)	(%)	(%)	(St/Ar)	(%)	(%)	(ppm)
No.1	18.3	22.2	20.6	35.3	0.82	1.54	40.5	6237
No.2	18.4	27.4	23.5	30.6	0.67	0.68	45.8	3114

煤的特点。该藻煤所显示的丰富的生物标志物信息尤其值得注意。八种发育程度差异的生物标志物同系列构成卢龙藻煤的生物标志物组合，其中包括正构烷烃、无环类异戊二烯烃、长侧链8β(H)-补身烷、三环萜烷、8,14-断藿烷、藿烷、孕甾烷以及甾烷等系列（图3.1和表3.3）。此外，还检测出一些单个的生物标志物，例如，C_{24}四环萜烷、28-降奥利烷和锯齿烷（？）等。

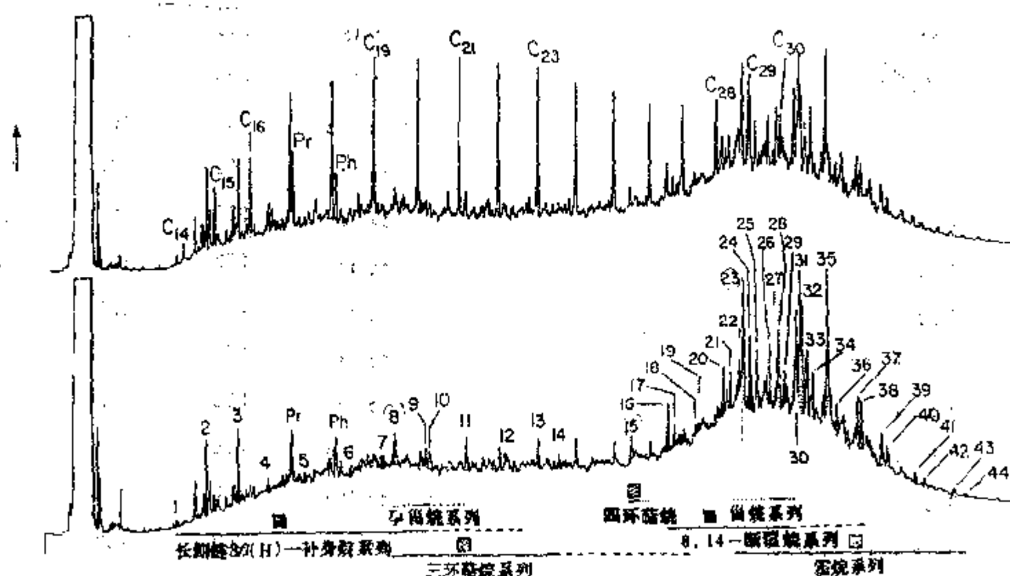


图3.1　卢龙藻煤的饱和烃馏分（上）和支链与异构烷烃子馏分（下）气相色谱图

作为饱和烃馏分的一种主要成分，C_{14}—C_{30}正构烷烃系列以C_{29}占优势，并且显示出成熟烃类的*CPI*（1.23）和*OEP*(1.17)值（图3.1上）。孕甾烷同系物包含5α(H)-孕甾烷和微量的雄甾烷及升孕甾烷，该系列在饱和烃馏分中属于次要成分。在GC和GC-MS分析中，只发现了C_{29} 20S 5α(H)，14α(H)，17α(H)-和20S+20R 5α(H)，14β(H)，17β(H)-甾烷（图3.1下和表3.3）。但是，通过GC-MS/MS母离子谱扫描，检测出了一个以C_{29}甾烷占优势的完整的C_{27}—C_{29}甾烷系列。所有上述这些生物标志物可能均属藻类起源，这也与卢龙藻煤煤岩组分中的藻类体优势一致（表3.1）。

藻煤中还发育着13β(H)，14α(H)-构型的长侧链三环萜烷系列。据GC和GC-

表3.3　卢龙藻煤的支链与环烷烃子馏分中检测出的环状甾萜类生物标志物

序号①	化合物名称	分子式	分子量	质谱基峰	卡瓦值① (SE-54)
1	C_{14}降补身烷	$C_{14}H_{26}$	194②	123②	
2	C_{15}补身烷	$C_{15}H_{28}$	208	123	1473
3	C_{16}升补身烷	$C_{16}H_{30}$	222	123	1569
4	C_{17}升补身烷	$C_{17}H_{32}$	236	123	1641
5	C_{18}升补身烷	$C_{18}H_{34}$	250	123	1728
6	C_{19}升补身烷	$C_{19}H_{36}$	264	123	1804
7	C_{20}升补身烷(半日花烷)	$C_{20}H_{38}$	278	123	1892
8	C_{19}三环萜烷	$C_{19}H_{34}$	262	191	1942
9	C_{21}升补身烷	$C_{21}H_{40}$	292	123	2011
*	C_{22}升补身烷	$C_{22}H_{42}$	306②	123②	
*	C_{23}升补身烷	$C_{23}H_{44}$	320②	123②	
10	C_{20}三环萜烷	$C_{20}H_{36}$	276	191	2028
11	C_{21}三环萜烷	$C_{21}H_{38}$	290	191	2116
12	5α(H)-孕甾烷	$C_{21}H_{36}$	288	218	
13	C_{23}三环萜烷	$C_{23}H_{42}$	318	191	2297
14	C_{24}三环萜烷	$C_{24}H_{44}$	332	191	2350
15	C_{24}四环萜烷	$C_{24}H_{42}$	330	191	2538
16	C_{27} 8,14-断藿烷	$C_{27}H_{48}$	372	123	2644
17	C_{27} 8,14-断藿烷	$C_{27}H_{48}$	372	123	2662
*	C_{27} 8,14-断藿烷	$C_{27}H_{48}$	372②	123	2676
*	C_{27} 8,14-断藿烷	$C_{27}H_{48}$	372③	123	2692
18	C_{28} 8,14-断藿烷	$C_{28}H_{50}$	386②	123	2734
19	C_{29} 8,14-断藿烷	$C_{29}H_{52}$	400	123	2743
20	C_{29} 8,14-断藿烷	$C_{29}H_{52}$	400	123	2822
21	C_{29} 8,14-断藿烷	$C_{29}H_{52}$	400②	123	
*	C_{29} 8,14-断藿烷	$C_{29}H_{52}$	400③	123	
22a	C_{28} 8,14-断藿烷	$C_{28}H_{50}$	386②	123	2851
22b	C_{29} 8,14-断藿烷	$C_{29}H_{52}$	400	123	2851
*	C_{29} 8,14-断藿烷	$C_{29}H_{52}$	400	123	
23	18α(H)-22,29,30-三降藿烷(Ts)	$C_{27}H_{46}$	370	191	2854
24	C_{30} 8,14-断藿烷	$C_{30}H_{54}$	414	123	2879
25	17α(H)-22,29,30-三降藿烷(T_m)	$C_{27}H_{46}$	370	191	2893
26	C_{30} 8,14-断藿烷	$C_{30}H_{54}$	414	123	2932
*	C_{31} 8,14-断藿烷	$C_{31}H_{56}$	428	123	
27	C_{30} 8,14-断藿烷	$C_{30}H_{54}$	414	123	2959

续表3.3

序号①	化合物名称	分子式	分子量	质谱基峰	卡瓦值③ (SE-54)
*	C_{30} 8，14-断藿烷	$C_{30}H_{54}$	414	123	
28a	28-降奥利烷	$C_{29}H_{50}$	398	191	2964
28b	C_{29} 5α(H)，14α(H)，17α(H)-甾烷20S	$C_{29}H_{52}$	400	217	2968
*	C_{31} 8，14-断藿烷	$C_{31}H_{56}$	428	123	
*	C_{29} 5α(H)，14β(H)，17β(H)-甾烷20R	$C_{29}H_{52}$	400	218	2988
*	C_{29} 5α(H)，14β(H)，17β(H)-甾烷20S	$C_{29}H_{52}$	400	218	2996
29	C_{30} 8，14-断藿烷	$C_{30}H_{54}$	414	123	2998
*	C_{32} 8，14-断藿烷	$C_{32}H_{58}$	442	123	
*	C_{31} 8，14-断藿烷	$C_{31}H_{56}$	428	123	
*	C_{32} 8，14-断藿烷	$C_{32}H_{58}$	442	123	
*	C_{32} 8，14-断藿烷	$C_{32}H_{58}$	442	123	
30	锯齿烷(?)	$C_{30}H_{52}$	412	123	
31	17α(H)，21β(H)-降藿烷	$C_{29}H_{50}$	398	191	
32	17β(H)，21β(H)-降莫烷	$C_{29}H_{50}$	398	191	
33	未知化合物	$C_{30}H_{52}$	412	191	
34	未知化合物	$C_{30}H_{52}$	412	123	
35	17α(H)，21β(H)-藿烷	$C_{30}H_{52}$	412	191	
36	17β(H)，21α(H)-莫烷	$C_{30}H_{52}$	412	191	
37	17α(H)，21β(H)-升藿烷22S	$C_{31}H_{54}$	426	191	
38	17α(H)，21β(H)-升藿烷22R	$C_{31}H_{54}$	426	191	
39	17α(H)，21β(H)-二升藿烷22S	$C_{32}H_{56}$	440	191	
40	17α(H)，21β(H)-二升藿烷22R	$C_{32}H_{56}$	440	191	
41	17α(H)，21β(H)-三升藿烷22S	$C_{33}H_{58}$	454②	191	
42	17α(H)，21β(H)-三升藿烷22R	$C_{33}H_{58}$	454②	191	
43	17α(H)，21β(H)-四升藿烷22S	$C_{34}H_{60}$	468②	191	
44	17α(H)，21β(H)-四升藿烷22R	$C_{34}H_{60}$	468②	191	

注：①化合物序号与图3.1下峰号一致；②据GC-MS/MS检测结果；③保留指数卡瓦值按GC-MS数据计算；*图3.1、3.2、3.4中未编号的化合物。

MS检测，其碳数分布范围从C_{19}至C_{24}（图3.1下和表3.3），并缺失C_{22}和C_{27}。但是，GC-MS／MS母离子谱扫描证实，该系列碳数分布可达C_{28}。据认为，三环萜烷具有微生物或藻类成因，而迄今尚不知道其具体的生物先质（据Ourisson等，1982）。在卢龙藻煤中，三环萜烷的发育可能主要反映藻类生源的贡献。

C_{24}四环萜烷（图3.1下和表3.3中的15号峰）是卢龙藻煤饱和烃馏分中唯一的四环萜烷，而且该馏分中却存在着C_{27}—C_{34}（缺C_{28}）17α（H），21β（H）-藿烷系列，以

及部分17β(H)，21α(H)-莫烷同系物。藿烷系列是典型的细菌生源的标志物（据Ourisson等，1984），C_{24}四环萜烷则属于藿烷E环开裂的降解产物。此外藿烷的成熟度指标，例如T_s/T_m值为2.5，C_{31}—C_{33}藿烷的22S/22R值为1.01—1.13，也与该藻煤的镜质体反射率R_o值（0.65—0.67%）大致相符，均反映该藻煤处于临界成熟状态。

卢龙藻煤中的无环类异戊二烯烃植烷和姥鲛烷，无疑可认为是光合植物叶绿素植基侧链的衍生物。而28-降奥利烷则是奥利烷的降解产物，应属于典型的陆生高等植物（被子植物）的生源范畴。

2. 长侧链8,14-断藿烷系列

GC-MS和GC-MS/MS分析，检测出卢龙藻煤中，含有C_{27}—C_{32}8,14-断藿烷假同系列，总共发现23个可能具不同立体化学构型的异构体(图3.1下、图3.2和表3.3)。这个系列以C_{27}、C_{29}和C_{30}假同系物为主要成分，每个碳数均包含4至5个异构体，其质谱都以m/z 123峰为基峰（图3.3），与文献中发表的8,14-断藿烷谱图一致（如，Schmitter等，1982)；而C_{28}、C_{31}和C_{32}假同系物的丰度都很低，这些假同系物迄今尚未见文献中有所报道，只有用GC-MS/MS分析母离子谱扫描才得以检测出来(图3.2)。

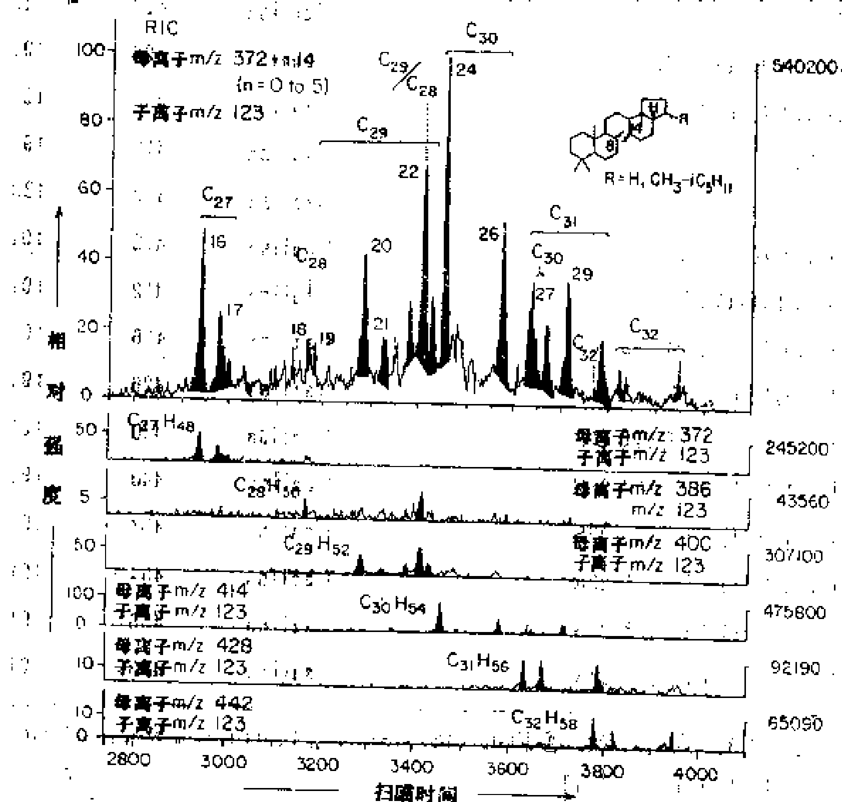


图3.2 C_{27}—C_{32}长侧链8,14-断藿烷系列的亚稳反应色谱图（$M^+ \rightarrow$ m/z 123）

上图为m/z 372+n·14（n=0—5）总母离子谱：下图分别为产生m/z 123子离子的各个母离子谱

上述8,14-断藿烷假同系物，在C-8、C-4、C-17和C-21位的手性中心，可能具有不同的立体构型。虽然目前尚未鉴别这些构型，但是除了少数例外的立体异构体（如图3.1和表3.3中的19、22a和22b号峰），8,14-断藿烷假同系列的总体分布，显示C_{30}同

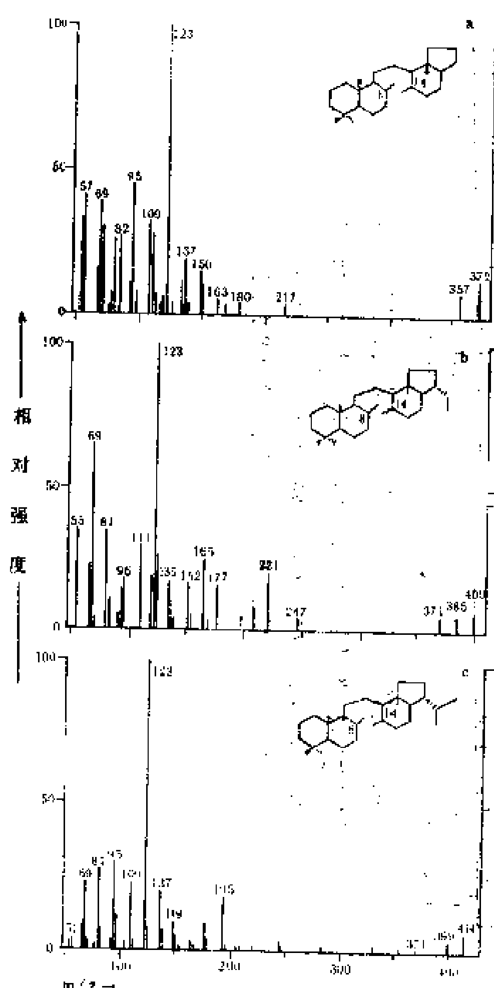


图3.3 8,14-断藿烷系列的代表性质谱图
a—C_{27} 8,14-断藿烷（17号峰）；b—C_{29} 8,14-断藿烷（20号峰）；c—C_{30} 8,14断藿烷（24号峰）

系物（24号峰）为最强峰，C_{31}和C_{32}长侧链同系物均呈现出三峰（图3.2）。这似乎与该藻煤自身及其它成熟样品中的17α（H），21β（H）-藿烷和17β（H），21α（H）-莫烷系列的分布型式相对应。因此，笔者推断：卢龙藻煤的8,14-断藿烷假同系列，是在成熟或降解作用过程中，由αβ-藿烷和βα-莫烷同系列，经C环开环所形成的。因为，在藿烷骨架中，C环具有最低的能量(据Schmitter等，1982）。鉴于卢龙藻煤正处于临界成熟程度，所以，8，14-断藿烷的形成，即藿烷骨架C环的开环，可以在烃类成熟作用早期阶段发生，并且8，14-断藿烷的立体构型可能还没有经受大的改变。因此，17α（H），21β（H）-和17β（H），21α（H）-构型或许仍然是8，14-断藿烷立体化学构型的重要因素。

3. 长侧链8β（H）-补身烷系列

正如Philp等(1981)和Dimmler等(1984)报道的那样，卢龙藻煤的饱和烃馏分中，也进一步检测出了一个新的长侧链双环烷烃同系列。这个系列的碳数分布范围从C_{14}至C_{23}（图3.1下、图3.4和表3.3)，并且呈现出双峰态型式，以C_{16}（3号峰）和C_{21}(9号峰）为主峰和次主峰（图3.4）。如前所述，相应的双环烷烃系列，也曾见于澳大利亚原油和加拿大阿萨巴斯卡油砂中，除富含C_{16}同系物外，还曾发现C_{18}、C_{19}和C_{23}同系物的相对优势（据Philp等，1981中的图3.2，Dimmlar等1984中的图3.2下）。

这些二环烷烃同系物的质谱均以m／z 123为基峰，分子离子(即母离子）为m／z 194＋n·14（例如图3.5质谱图所示）。其中C_{15}和C_{16}同系物的质谱与Alexander等（1984）发表的8β（H）-补身烷和升补身烷质谱完全相符，C_{20}同系物与具有8β(H）-构型的C_{20}双环烷烃(半日花烷)一致(据Dimmler等，1984中图3.3)。图3.4展示了在卢龙藻煤中，这个系列所有母离子的分布，就每个同系物而言，其分子离子（即母离子）保留时间的自然对数，与其碳数呈线性相关，仅C_{19}和C_{20}略有偏差。因此，这些同系物应具有一个8β(H）-补身烷的基本骨架，和一条位于C-8上的长侧链，并且从C_{20}同系物起，侧链上有一个甲基分支。此外，作为C_{14}降补身烷，C_{14}同系物可能缺失C-8位上的甲基。

对于长侧链8β（H）-补身烷同系列或其单个同系物，文献中已经提出过某些成因解释。有人认为，这类双环萜烷可能由像香树精之类的五环三萜(据Bendoraitis，1974）

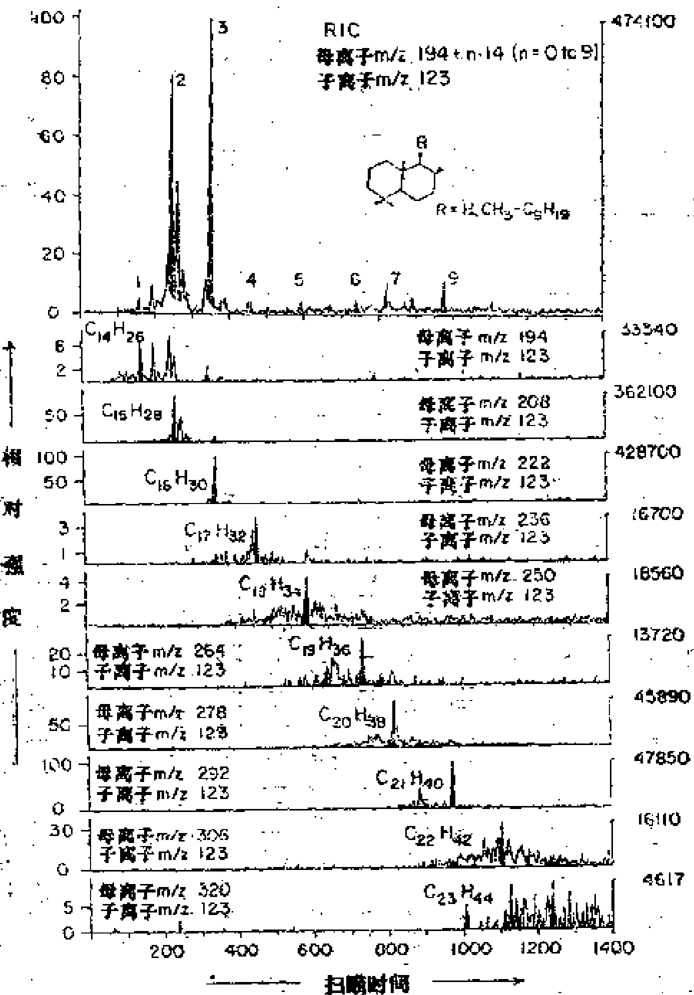


图3.4 C_{14}—C_{23}长侧链8β(H)-补身烷系列的亚稳反应色谱图($M^+\rightarrow m/z$ 123)

最上部是m/z 194+n·14(n=0—9)总母离子谱；其余的均为产生m/z 123子离子的各个母离子谱

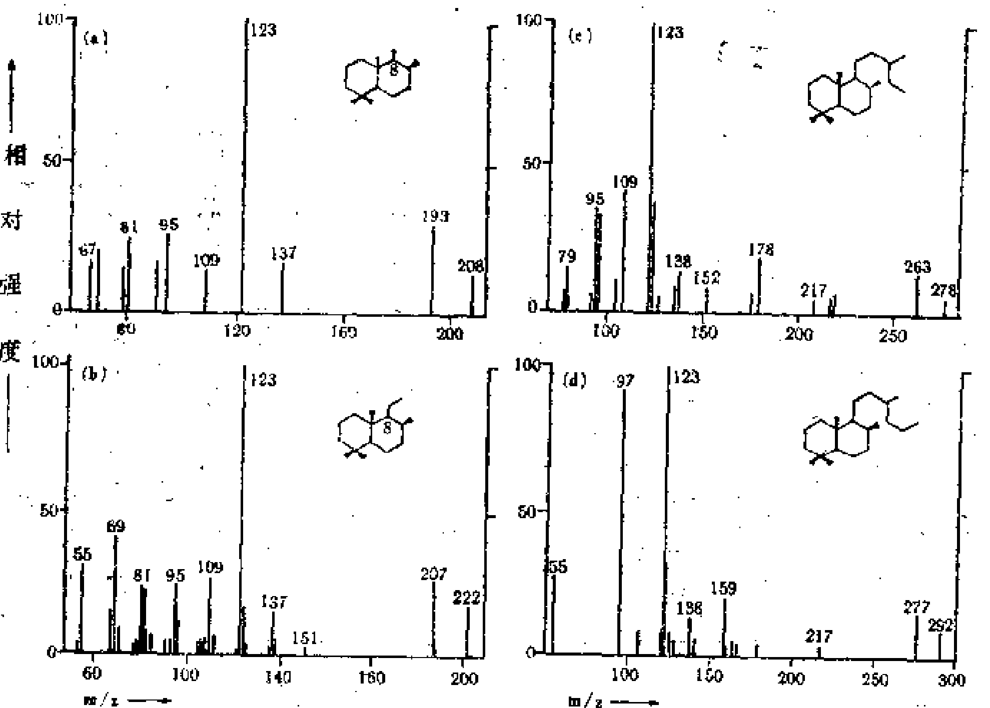


图3.5 长侧链8β(H)-补身烷系列的代表性质谱图

(a)—C_{15} 8β(H)-补身烷(2号峰)；(b)—C_{16} 8β(H)-升补身烷(3号峰)；(c)—C_{20} 8β(H)-升补身烷(半日花烷，7号峰)；(d)—C_{21} 8β(H)-升补身烷(9号峰)

或三环二萜（据Philp等，1981）或三环萜烷（据Dimmler等，1984）或藿烷类前身物（据Alexander等，1984），经C环开裂或生物蚀变作用而形成。在卢龙藻煤的实例中，长侧链8β（H）-补身烷系列与长侧链三环萜烷、8,14-断藿烷以及藿烷等系列共存（图3.1下）。从分子结构对比分析上看，长侧链8β（H）-补身烷，不仅可能由三环萜烷经C环开环破裂而衍生，而且也可以由8,14-断藿烷的C-12与C-13键断裂而形成。此外，藿烷前身物也能够直接或间接地产生补身烷及其同系物。如图3.6所示。由藿烷和8,14-断藿烷作前身物，只能导致C_{14}—C_{16}补身烷同系物的生成，并且利于形成C_{16}同系物的丰度优势；C_{16}以上的升补身烷同系物显然是来自长侧链三环萜烷。在三环萜烷沿其类异戊二烯侧链发生的降解过程中，某些特定的部位（例如，沿甲基支链的两侧）的优先开裂，势必会导致C_{16}、C_{18}、C_{19}、C_{21}和C_{23}等同系物的某种相对丰度分布优势（图3.6）。这样，对卢龙藻煤、澳大利亚三种原油和加拿大阿萨巴斯卡油砂中的长侧链8β（H）-补身烷系列同系物丰度的内分布特征，可以得到一个完满的解释。最后必须指出，由于至今人们尚未查明三环萜烷确切的生物先质，而且三环萜烷与藿烷还可能是由六类异戊二烯醇或角鲨烯之类长链类异戊二烯环化所形成的。因此，也不能完全否定长侧链8β（H）-补身烷、三环萜烷、8,14-断藿烷具有共同前身物的可能性。

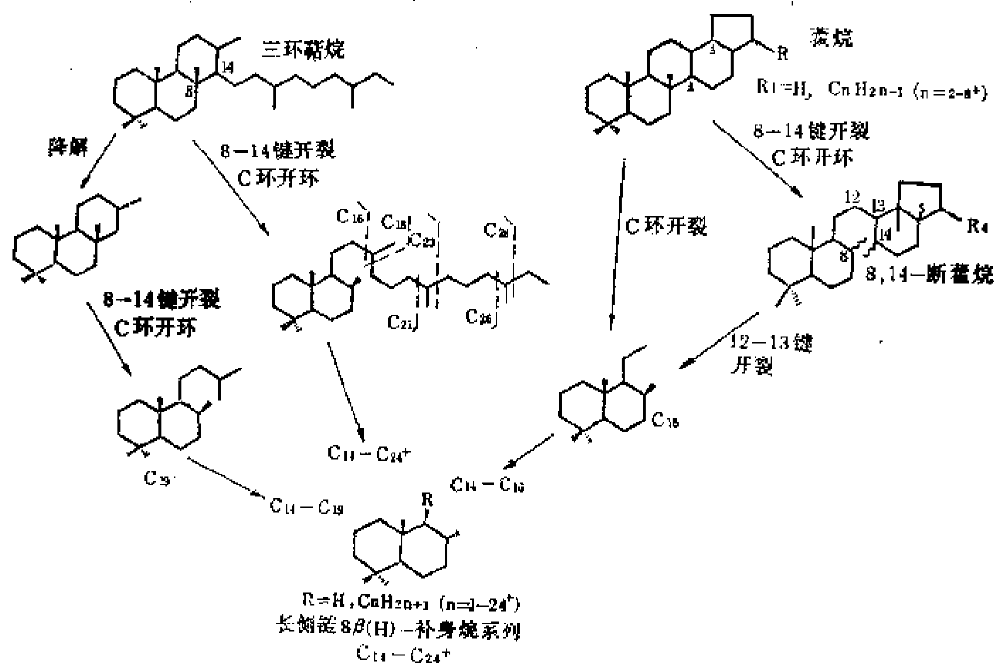


图3.6 长侧链8β（H）-补身烷系列的成因机理

结 论

河北卢龙侏罗系藻煤的生物标志物，以长侧链8β（H）-补身烷、8,14-断藿烷、长侧链三环萜烷和藿烷等系列的共生或伴生组合为特征，主要标志着藻类和细菌的生源输入，同时，也隐喻着这些系列间的某种成因联系。

长侧链8β（H）-补身烷系列可能具有多重前身物，即长侧链三环萜烷、8,14-断藿烷和藿烷系列均可能衍生出8β（H）-补身烷及其同系物。补身烷系列中，各同系物

丰度的内分型式，将取决于各种不同前身物的贡献程度及其降解演化过程。

8，14-断藿烷和长侧链8β（H）-补身烷系列的形成，可能发生于烃类成熟作用的早期阶段。

在本项目研究过程中，金奎励和黄第藩两位教授提供样品及采样信息，赵师庆教授、钟宁宁讲师和熊波工程师协助进行有机岩石学研究，王培荣教授协助进行色质分析，谨此致谢。

参 考 文 献

Alexander, R. et al., 1984, Advances in Organic Geochemistry 1983, p.63—70. Pergamon Press.

Bendoraitis, J.G., 1974, Advances in Organic Geochemistry 1973, p.209—224, Editions Technip.

Dimmler, A. et al., 1984, Org.Geochem., Vol. 7, p.231—238.

Ourisson, G. et al., 1982, Trends Biochem. Sciences, No.7, p.236—239.

Ourisson, G. et al., 1984, Scient. Amer., Vol. 251, p. 44—51.

Philp, R.P. et al., 1981, Geochim. Cosmochim Acta, Vol. 45, p.1173—1180.

Schmitter, J.M. et al., 1982, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 46, p.2345—2350.

4　华北地区石炭、二叠系腐殖煤中的四环二萜烷

梅博文　王铁冠　刘厚仁　陈孔全

从华北西部和南部五个煤矿取样的石炭、二叠系腐殖煤的饱和烃馏分中，经GC和GC/MS分析，检测出了较丰富的二萜类生物标志物。根据质谱特征与卡瓦保留值，并对照文献谱图，确认其中包括五个具有贝壳杉烷骨架的四环二萜烷（即ent-白叶烷、16α(H)-和16β(H)-扁枝烷、16α(H)-和16β(H)-贝壳杉烷），以及一个三环的异海松烷。一个完整的四环二萜烷系列在我国华北石炭、二叠纪腐殖煤中的发现在北半球很可能属首次。这些二萜类内组成在时间和空间上的差异分布，可能反映古植物群演化与分布的变化。扁枝烷和贝壳杉烷的立体化学构型，可提供重要的有机成熟度信息。

引　言

四环二萜类广泛见于高等植物的天然产物中，其中C_{20}四环二萜烯广布于针叶树的叶树脂中，并且可能是四环二萜烷（即白叶烷、扁枝烷和贝壳杉烷）的前身物。在现代植物中，罗汉松科的罗汉松属与泪柏属植物富含扁枝烯，南洋杉科则富含贝壳杉烯。白叶烷骨架的二萜类仅见于少数高等植物中。这些高等植物，特别是南洋杉科，目前主要分布于南半球，但是，在地史上北半球也有所分布，并且其化石记录至少可追溯到二叠纪。与该生源前身物相关的四环二萜类烷烃，文献上常统称为具有贝壳杉烷骨架类型的化合物，以区别于具有松香烷或海松烷骨架类型的三环二萜类烷烃。

四环二萜烷（如扁枝烷、贝壳杉烷）以往曾零星地发现于各种陆源沉积物、原油和煤样品中。但是，由于其相对含量甚低，鲜为人们所重视，甚至易于被误认为一元不饱和的三环二萜烯。近年来，Noble等（1985b）才首次从澳大利亚二叠系至中新统的煤、页岩与原油样品中，检测出并经与合成标样对比，确认了一个较为完整的四环二萜烷烃异构体系列，其中包括ent-白叶烷（图4.1，结构Ⅰ）、16α(H)-和16β(H)-扁枝烷

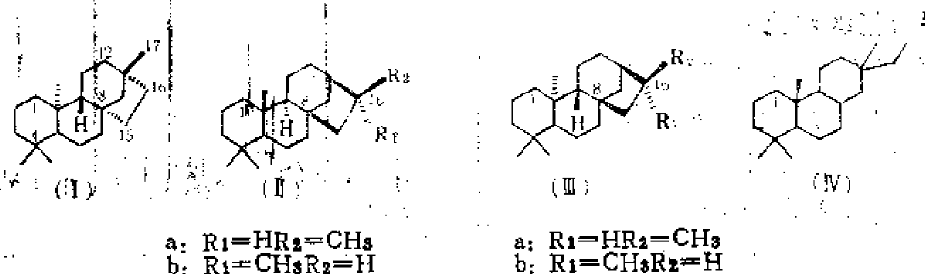


图4.1　化合物结构式
（Ⅰ）—ent-白叶烷；（Ⅱa）—16α(H)-扁枝烷；（Ⅱb）—16β(H)-扁枝烷；（Ⅲa）—16α(H)-贝壳杉烷；（Ⅲb）—16β(H)-贝壳杉烷；（Ⅳ）—异海松烷

（Ⅱ），以及16α（H）-和16β（H）-贝壳杉烷（Ⅲ）五个生物标志物。本文报道从我国华北地区西部和南部五个不同煤矿采集的石炭系太原组(C_{3t})和二叠系山西组P_{1s}腐殖煤(表4.1、图4.2)的氯仿提物饱和烃馏分中，经GC和GC-MS分析，检测出的二萜类化合物，并且对其地质意义作一初步探讨。

表4.1　样品一览表

编号	取样地点	层位	煤质
1	宁夏中卫下河沿矿	太原组C_{3t}	气肥煤
2	内蒙东胜陈坡矿	太原组C_{3t}	气肥煤
3	内蒙东胜准格尔	山西组P_{1s}	气肥煤
4	内蒙乌海公乌素矿	山西组P_{1s}	焦瘦煤
5	河南平顶山矿	山西组P_{1s}	焦瘦煤

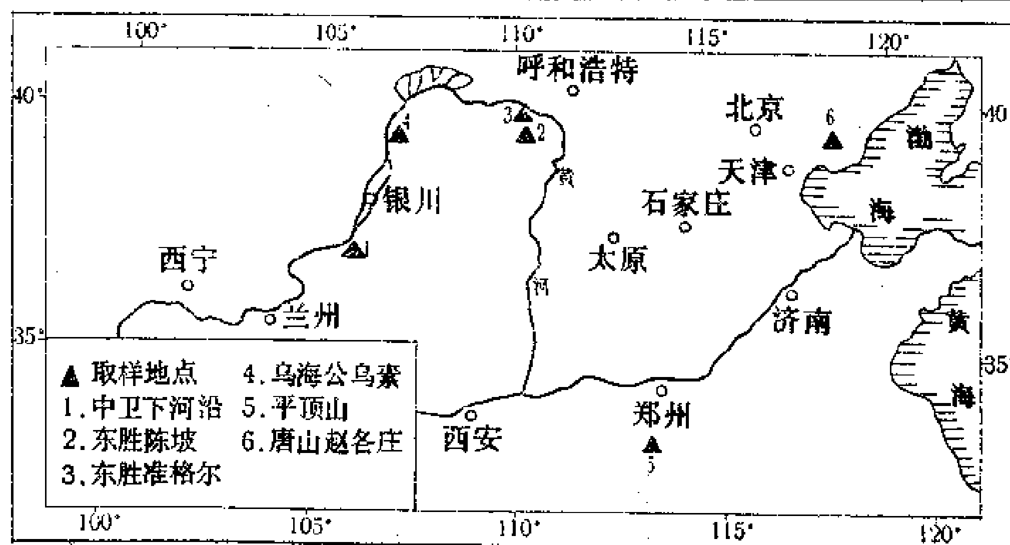


图4.2　华北地区西部和南部石炭、二叠纪煤样分布图

生物标志物的确认

表4.1所列各样品的气相色谱和色质RIC谱图上，相当于$n-C_{19}$和$n-C_{20}$左右的范围内，明显地存在着一组二萜烷类化合物（图4.3，以宁夏下河沿煤样为例）。

1．保留指数对比

五个煤样的m／z 123质量色谱图上，均可清晰地分辨出六个单体化合物；而在各样品之间，其内组成却显示有明显差异（图4.4）。Noble等（1985a，b）曾先后报道过澳大利亚原油与沉积物中，也有类似的发现

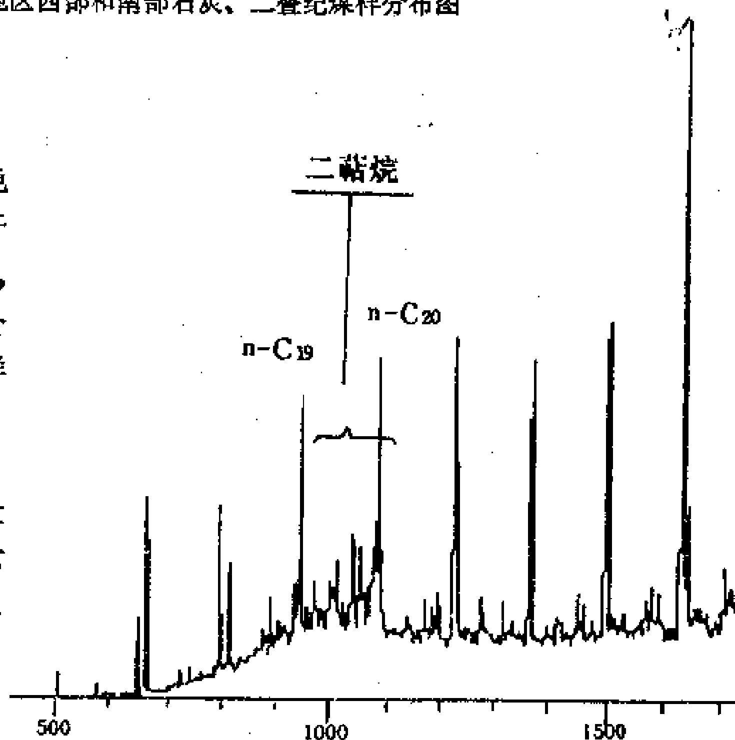


图4.3　宁夏下河沿太原组气肥煤氯仿抽提物饱和烃GC-MS分析总离子流图

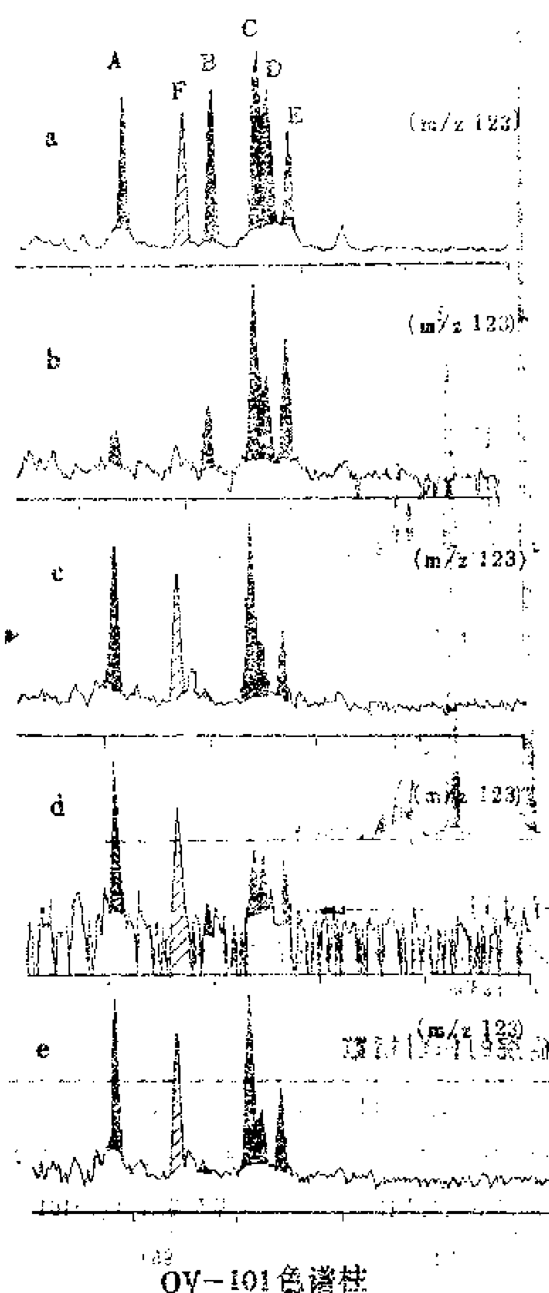


图4.4　华北地区石炭、二叠纪煤样氯仿抽提物饱和烃m／z质量色谱图

a—宁夏中卫下河沿，C_{2}煤，R_o0.70%；b—内蒙古东胜陈波C_{2}煤；c—内蒙古东胜准格尔，P_{1}煤；d—内蒙古乌海公乌素P_{1}煤；e—河南平顶山，P_{1}煤，R_o1.025%

（图4.5）。图4.4的m／z 123质量色谱图上可见A-F化合物，其中五个成员（即A-E，图中的黑色峰）的质谱图上，均呈现出m／z 274分子离子（图4.6），属于四环二萜烷烃。这些化合物顺序依次确认为ent-白叶烷（A）、16β（H）-扁枝烷（B）、16β（H）-贝壳杉烷（C）、16α（H）-扁枝烷（D）和16α（H）-贝壳杉烷（E）。与之相应的合成标样混合物的卡瓦保留指数也已发表（见表4.2）。

对比图4.3、图4.4中的相对保留时间，以及表4.2中的卡瓦保留指数，可以证明：华北地区石炭、二叠纪腐殖煤可溶组分中所含的A-E五个单体化合物，与Noble等检测的澳大利亚原油样品中的四环二萜烷呈现出和谐的一一对应关系。以宁夏中卫下河沿气肥煤为例，其中所含的四环二萜烷，在OV-101毛细柱上实测的卡瓦保留指数，也与标样混合物的实测值相对应，只是由于所选用的毛细柱与色谱条件的差别，彼此间存在着微小的系统差异。

2. 质谱特征

华北地区石炭、二叠系煤样中检测出来的五个四环二萜烷质谱图（图4.6中的A-E，化合物名称详见表4.2）上，分子离子均为m／z 274，而且都呈现m／z 123基峰，具有文献报道的白叶烷、扁枝烷或贝壳杉烷完全相同的碎片裂解型式。表4.3归纳了文献中提出的四环二萜烷质谱识别特征标志，表4.4则列出了宁夏下河沿气肥煤中四环二萜烷质谱特征值。两表的数据基本相符，只是文献资料上提出的贝壳杉烷的m／z 259／274比值，与下河沿煤样有差别。但是由于绝对含量数低，个别质谱谱图（如图6-E）尚混有共溢出的杂质成分，有的谱图也有个别噪音峰。但是，A-E五张谱图均主要反映了四环二萜烷的典型裂解型式，则是确信无疑的。

图4.4和图4.5中，在ent-白叶烷和16β（H）-扁枝烷之间，均见一化合物F（标有

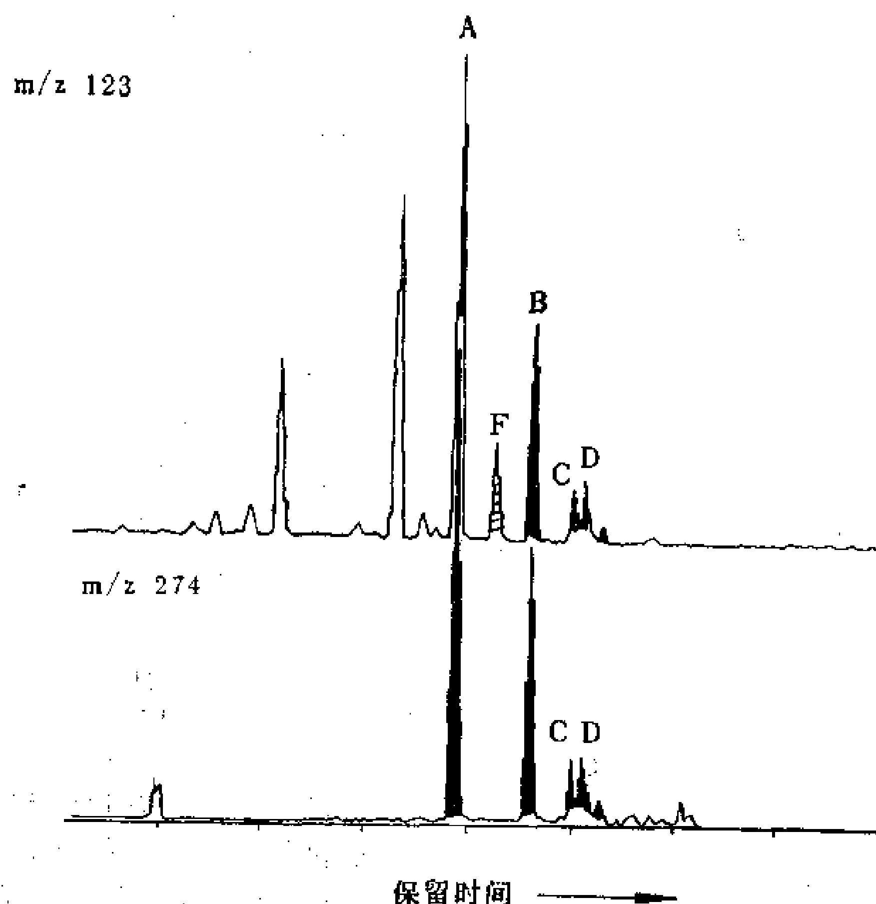


图4.5 澳大利亚原油饱和烃m／z 123和m／z 274质量色谱图
（据Noble等，1985a）

表4.2 四环二萜烷的保留指数

化合物代号	化合物名称	结构式代号①	卡瓦保留指数		
			标样混合物②		宁夏下河沿煤③
			甲基硅酮柱	基甲基硅酮柱	二甲基硅酮柱(OV-101)
A	ent-白叶烷	Ⅰ	1929	1947	1950.7
B	16β(H)-扁枝烷	Ⅰb	1955	1973	1978.8
C	16β(H)-贝壳杉烷	Ⅱb	1967	1986	1993.4
D	16α(H)-扁枝烷	Ⅰa	1971	1988	1996.1
E	16α(H)-贝壳杉烷	Ⅱa	1991	2011	2002.6

注：①结构式见图Ⅰ；②依据Noble等(1985b)在160℃恒温包括条件下的测标结果；③色谱程序升温从100—300℃，2℃/min

斜线者）。图4.5澳大利亚原油样品中，并未指出化合物F的结构与名称。宁夏下河沿气肥煤样品中，该化合物的卡瓦保留指数为1970（图4.4），其质谱图显示该化合物具m／z 276分子离子，质谱碎片裂解型式表明该化合物应为异海松烷，属于三环二萜的范畴（图4.6F，结构Ⅳ）。

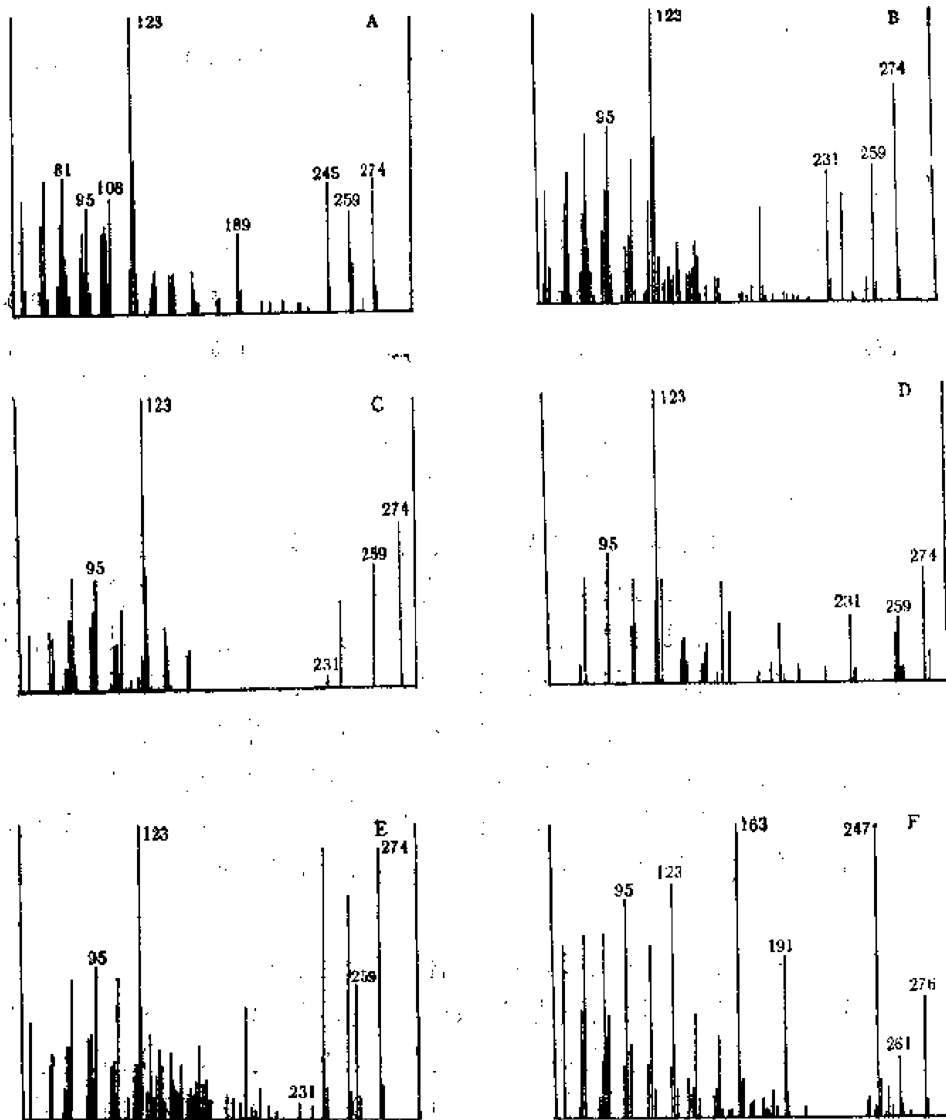


图4.6　宁夏中卫下河沿太原组气肥煤中，二萜类烷烃质谱图（化合物名称见表4.2）

表4.3　四环二萜烷质谱识别特征标志*

识别标志＼化合物		ent-白叶烷	16α(H)-贝壳杉烷	16β(H)-贝壳杉烷	16α(H)-扁枝烷	16β(H)-扁枝烷
特征碎片离子	m/z 245	+	−	−	−	−
	m/z 231	−	+	+	+	+
m/z 231/259			<0.35		>0.5 <1.0	接近1.0
m/z 259/231			>1.2		<1.0	

*据Noble等(1985b)资料归纳列表

表4.4　宁夏中卫下河沿太原组气肥煤中，四环二萜烷质谱特征

识别标志 \ 化合物		ent- 白叶烷	16α(H)- 贝壳杉烷	16β(H)- 贝壳杉烷	16α(H)- 扁枝烷	16β(H)- 扁枝烷
特征碎片离子	m/z 245	+	−	−	−	−
	m/z 231	−	+	+	+	+
m/z 231/259			0.11	0.14	0.89	0.96
m/z 259/274			0.60	0.77	0.57	0.63

地质意义探讨

四环二萜烯广见于特定的针叶树（如罗汉松科和南洋杉科等）树脂中。因此，在沉积物和矿物燃料中，四环二萜烷的发现，可以作为指示有机物质生源构成的标志物。虽然，零星的具有贝壳杉烷骨格类型的单体化合物，在世界各地沉积物、煤和原油中屡有报道，但是，包括白叶烷、扁枝烷和贝壳杉烷在内的一个较为完整的四环二萜烷异构体系列，在我国华北地区石炭、二叠纪腐殖煤中的发现，迄今在北半球尚未见正式报道。这在地球化学和古植物化学上均有研究意义。在本文所涉及的五个取样地点，腐殖煤所含有的白叶烷、不同构型的扁枝烷和贝壳杉烷，以及异海松烷，各自在二萜烷内组成中所占的比重却因层位和地点而有差异。看来，这可能反映古植物群在时代演变和空间分布上的差别。

四环二萜烷(主要是扁枝烷和贝壳杉烷)的立体化学构型研究，可以提供有机物质成熟度的信息。文献报道及模拟实验均已证明，扁枝烷与贝壳杉烷16α(H)-构型的差向异构体，是受化学动力学规律控制的产物，而16β(H)-构型的形成与存在，则服从化学热力学规律的支配。在热成熟过程中，16β(H)-构型较之16α(H)-构型更为稳定。因此，在未成熟或低成熟样品中，多见16α（H）-差向异构体，而在成熟样品中，16α(H)-构型易于演变成16β(H)-构型，从而出现了16β(H)-构型的差向异构体优势。所以，就扁枝烷和贝壳杉烷而言，两者的16α(H)-／16β(H)-差向异构体比值，均可作为有效的成熟度指标。由图4.4可见，华北地区石炭、二叠纪腐殖煤中，无论扁枝烷还是贝壳杉烷，普遍以16β(H)-构型占优势，从中可以定性地表明其有机物质均已成熟。这一认识也可以从这些煤样的变质程度上得到佐证，其煤阶分属气肥煤与焦瘦煤。应当指出：前述四环二萜烷差向异构体比值作为成熟度指标，只对陆源树脂植物成因的有机物质才有实际意义。以H／C、镜质体反射率 R_o和C_{29}甾烷20S／20R等常用指标为参比标准，按照其反映的成熟度顺序，将宁夏下河沿太原组气肥煤，与Noble等（1985b）所报道的澳大利亚样品排列在一起，其扁枝烷和贝壳杉烷差向异构体比值，也恰好互相补充印证，呈现规律性变化。参照Noble提出的标准，下河沿气肥煤已进入生油门限，但尚未达到相当于生油高峰的演化阶段。这个结论与该煤样的气肥煤煤阶以及其他成熟度指标相符。值得注意的是：这两项四环二萜烷成熟度指标，在进入生油门限之前已开始急剧变化，而在生油门

限深度附近降低到最低值。Noble提出扁枝烷的16α(H)／16β(H) 比值的平衡终点值为0.3，而贝壳杉烷的终点值小于0.1。此外，在巴西东部大陆架埃斯皮里托•桑托盆地（Espirito Santo Basin）海上钻井时，采用16β(H)／16α(H）扁枝烷比值研究下白垩统纽康姆阶剖面有机质成熟度，确定的该比值平衡终点值为4，相应的取样井深约为2350m，色变指数TTI值为2.4，相当于R_o<0.5%的未成熟阶段①。从澳大利亚和巴西两个实例可见，四环二萜烷的差向异构体成熟度指标，对于未成熟和低成熟阶段的研究尤为适用，从而也可以弥补镜质体反射率R_o，以及甾烷和藿烷等常规成熟度指标在该范围内应用上的欠缺。因此，四环二萜烷的研究对低成熟油气资源的勘探、评价和研究，均具有实用价值。

参 考 文 献

Hagemann, H.W.& Hollerbach, A., 1980, Advances in Organic Geochemistry 1979, p.631—638, Pergamon Press.

Livesy, A.et al., 1984, Adevances in Organic Geochemistry 1983, p.73—81, Pergamon Press.

Noble, R.et al., 1985a, J.C.S.Chem.Commu., p.32—33.

Noble, R.et al., 1985b, Geochim.Cosmochim.Acta, Vol.49, p.2141—2147.

Noble, R.et al., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1985, p.825—829, Pergamon Press

Thomas, B.R., 1969, Organic Geochemistry—Methods and Results, p.599—618, Springer—Verl.

①据美国R.P.Philp教授1986年8月来访时口头介绍及出示的资料。

5 双杜松烷型树脂化合物及其地质意义

王 铁 冠

东南亚地区（包括印尼、中国南海海域）发现了一系列C_{30}五环三萜烷树脂化合物。本文结合南海琼东南盆地崖13-1气田凝析油、泥岩和煤抽提物中检测与鉴定的C_{30}双杜松烷型五环三萜烷；探讨其鉴定特征、成因与生源，以及地质意义。

发现与鉴定

Grantham等（1983）首次报道了从印度尼西亚的南苏门答腊岛与西伊里安岛，和中国南海地区的7个原油，以及南苏门答腊岛东贝纳卡特的第三纪生油岩样品中，发现了至少三个引人注意的C_{30}未知结构的五环三萜烷。在气相色谱图上，这三个C_{30}五环三萜烷陆续出现在$C_{29}17\alpha$（H），21β（H）-降藿烷之前（图5.1）。它们的质谱图显示出具有非常复杂而又相似的离子碎片裂解方式，即三者都以m/z 95为基峰，分子离子M^+为m/z 412（$C_{30}H_{52}$），并具有m/z 109 （C_8H_{13}），135，149，163

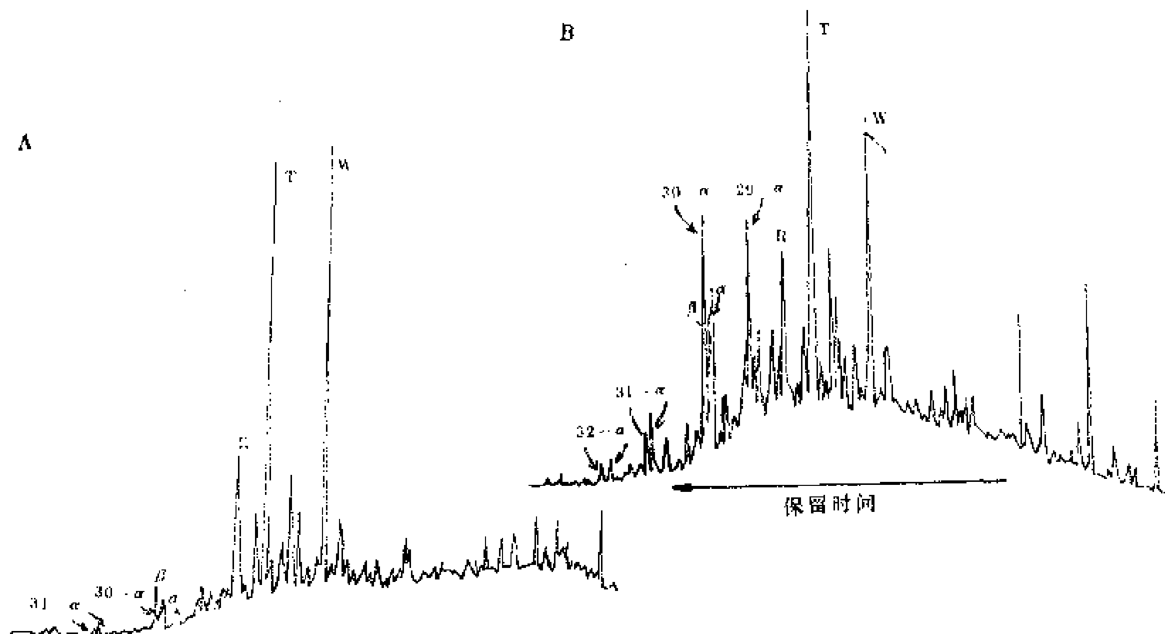


图5.1 中国南海原油的气相色谱图

（据Grantham等，1983）

W、T和R C_{30}五环三萜烷树脂化合物（T为双杜松烷）；α、β 18α（H）-和18β（H）-奥利烷；29-α，……，32-α C_{29}～C_{32} 17α（H），21β（H）-藿烷

($C_{12}H_{19}$)，177，191($C_{14}H_{23}$)，205($C_{15}H_{25}$)，217，231，313，369($M^+-C_3H_7$)，397(M^+-CH_3)等碎片离子。这些碎片离子大多为通常甾萜类生物标志物质谱中常见的离子。但是，三个化合物的主要碎片离子的相对强度稍有差别。鉴于具有上述三个C_{30}五环三萜烷的东贝纳卡特生油岩中，同时还含有"化石树脂"（即树脂体）；并且在实验室加热这些树脂物质，也能产生上述C_{30}五环三萜烷（图5.2），Grantham等（1983）将这三个C_{30}五环三萜烷称作树脂化合物，暂时分别标记为W、T和R。

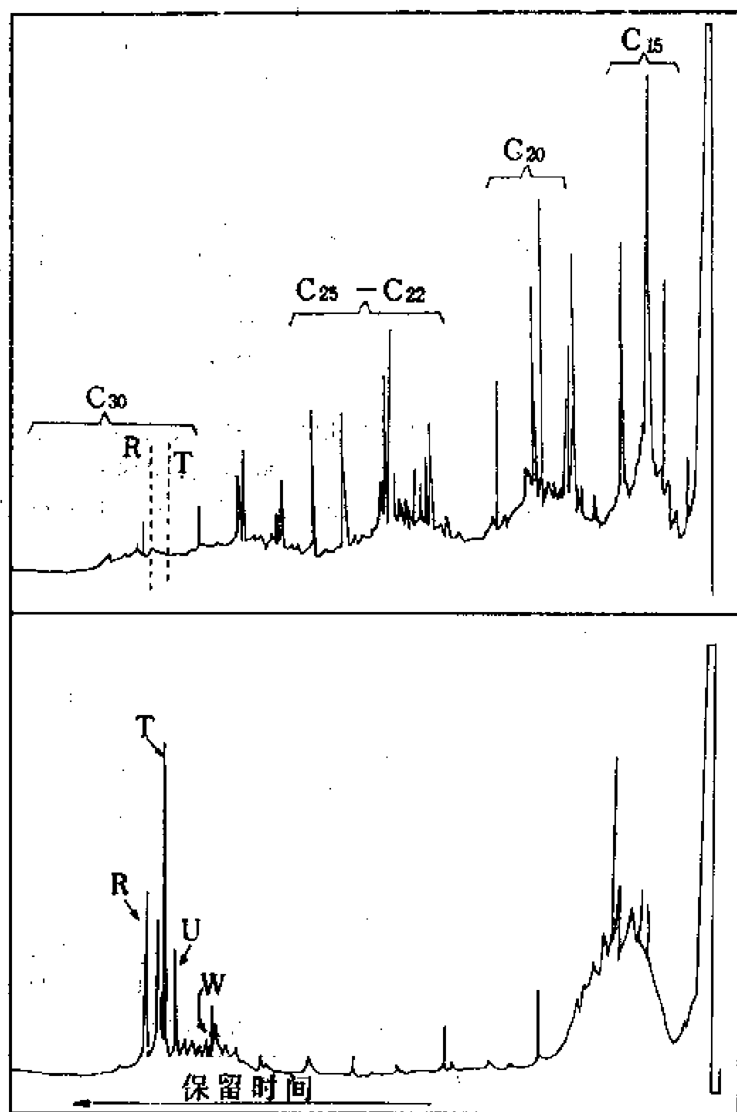


图5.2　苏门答腊岛东贝纳卡树脂热模拟实验前后的异构烷烃+环烷烃馏分气相色谱图

（据Grantham等，1983）

上图为未加热的树脂，下图为加热后的树脂；R、T和W为C_{30}五环三萜烷树脂化合物，仅见于加热后的树脂中

Cox等（1986）从印度尼西亚原油饱和烃的分子蒸馏馏分中，得到少量自发形成的树脂五环三萜烷T的结晶。借助于X衍射、核磁共振、色谱/质谱等方法研究，确认化合物T的分子结构是由两个双环倍半萜杜松烷(Cadinane)的二聚作用而形成的五环三萜烷，正式命名为双杜松烷（Bicadinane图5.3a），根据化合物W和R的质谱与T的相似性，Cox等（1986）认为，化合物W和R可能是双杜松烷的立体异构体。

1987年笔者在协助南海西部石油公司研究院的同事们鉴定色谱/质谱分析中所检测出的未知化合物时，从莺歌海琼东南盆地崖13-1气田的凝析油和下第三系崖城组煤系地层的泥岩与煤抽提物中，也发现了一系列以双杜松烷为代表的C_{30}五环三萜烷树脂化合物①。这些化合物在重建的总离子流图（图5.4）上，均出现于奥利烷和C_{30}17α（H），21β（H）-藿烷之前，其中包含了Grantham等（1983）和Cox等（1986）所报道的W（图5.4中4号峰），T（双杜松烷，5号峰）和R（7号峰）三个化合物在内。这三个化合

①王铁冠（1988）：天然气研究新进展，第116—118页，中国石油天然气总公司科技发展部。

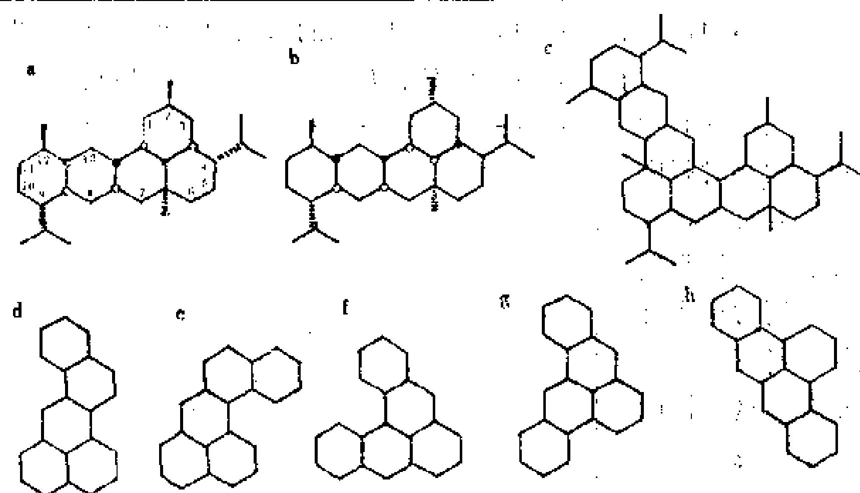


图3 双杜松烷型树脂化合物的结构
（据Cox等，1986）
a—双杜松烷；b—双杜松烷差向异构体；c—三杜松烷；d～h—C_{30}树脂化合物环系的可能结构形式

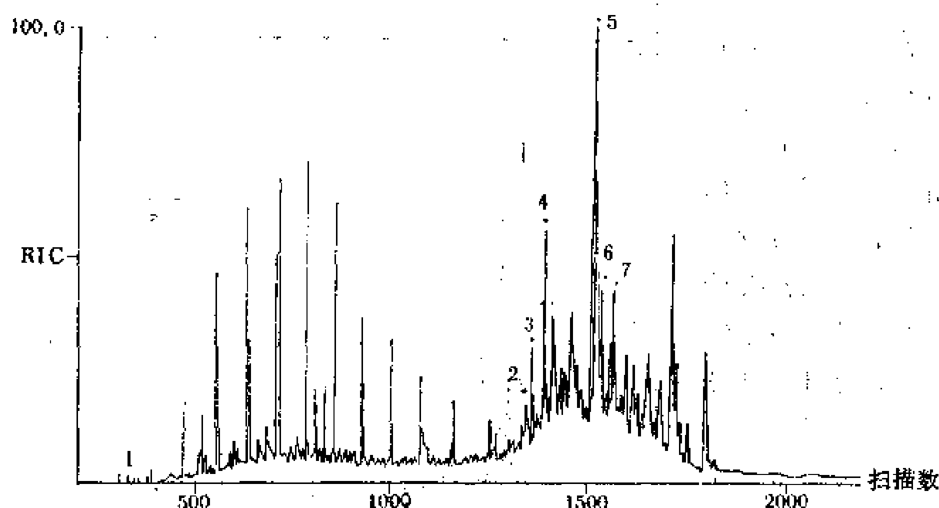


图5.4 崖13-1气田崖城组泥岩（井深3563.1m）抽提物的重建总离子流图（RIC）
图中标有黑点的峰均为C_{30}五环三萜烷树脂化合物：1—杜松烷；2～7—C_{30}五环三萜树脂化合物，其中4—W化合物；5—双杜松烷（T化合物）；7—R化合物

物的相对保留时间与图5.1中的对应化合物一致。在崖城组泥岩抽提物中，总共检测出9个C_{30}五环三萜烷树脂化合物和1个C_{31}假同系物，均具有清晰的质谱谱图作为鉴定依据；但是，由于一些化合物的相对丰度甚低，在重建的总离子流图（RIC）图上（图5.4），只能清楚地分辨出6个C_{30}五环三萜烷树脂化合物，并以双杜松烷的丰度为最高。除双杜松烷（图5.3a）外，其余五环三萜烷的分子结构尚不清楚，其中可能包含双杜松烷的差向异构体（图5.3b）或不同环系聚合方式的异构体（图5.3d—h）。由于这类化合物具有复杂的离子裂解方式和质谱谱图面貌（图5.5），致使在此以前，在南海地区工作的有些中外有机地球化学研究人员，一直将其误认为"甾类的变体"或"脱甲基藿烷"，因而曾对此凝析油的成因引起误解。

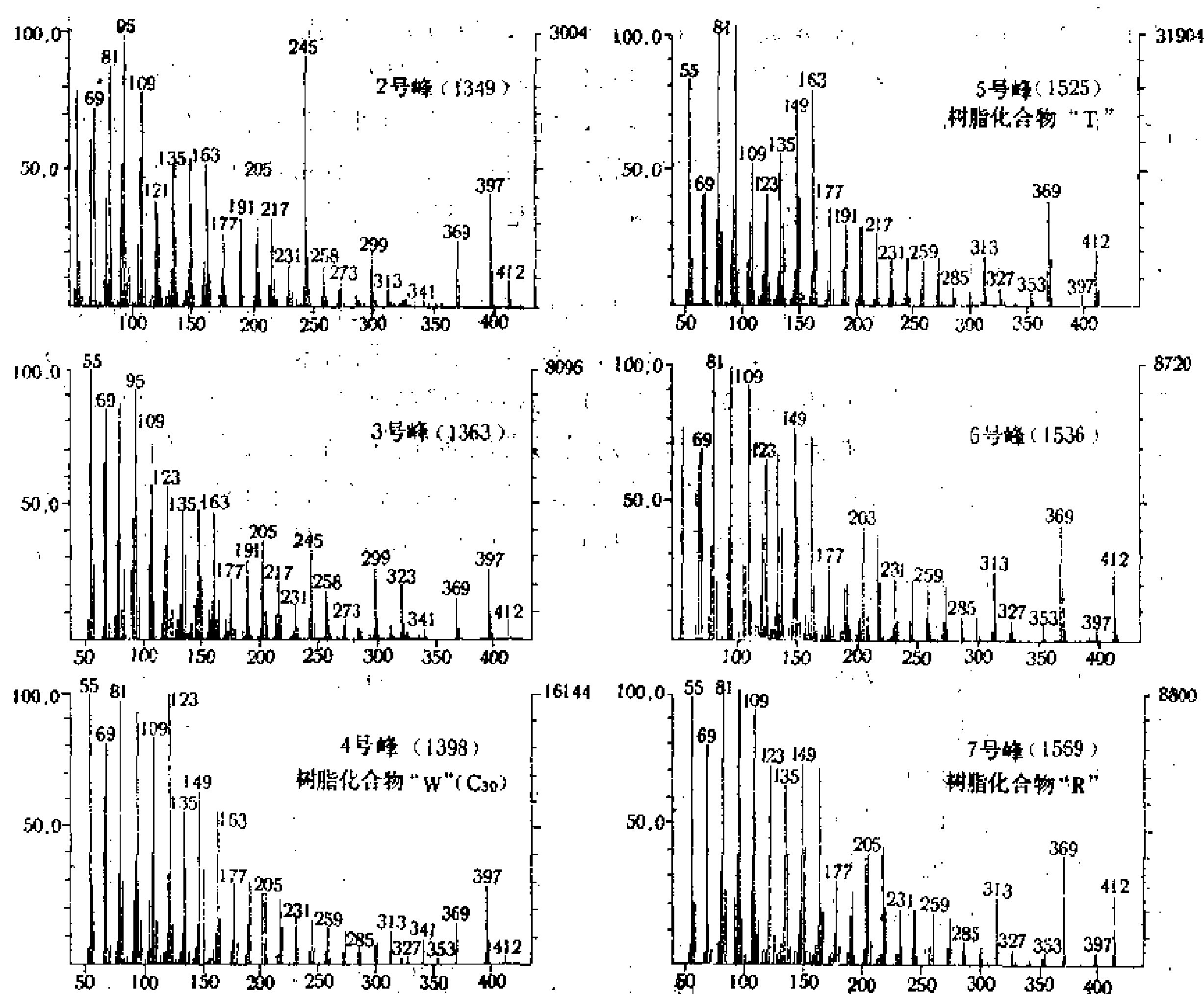


图5.5　崖13-1气田崖城组泥岩（井深3563.1m）抽提物中检出的C_{30}五环三萜烷树脂化合物质谱图

峰号与图5.4一致，括弧中数字为图5.4中相应峰的扫瞄数

最近，Van Aarssen和de Leevw（1990）又在东南亚地区的5个沉积岩抽提物和10个原油样品中，检测出至少10个C_{30}和6个C_{31}双杜松烷型五环三萜烷，其中最少有两个属于双杜松烷（图5.3a）及其差向异构体（图5.3b）。此外，在几个样品中，还存在着C_{45}和C_{46}"三杜松烷"（推测结构可能如图5.3c所示）。

成因和生源

对于杜松烷型五环三萜烷树脂化合物成因，曾考虑过几种可能性：

（1）分子骨架继承性地起源于某种特殊的天然产物前身物；

（2）无环C_{30}类异戊二烯化合物直接的环化作用生物合成；

（3）由倍半萜类（如杜松烷）的二聚作用生物合成。

通常裸子植物的树脂或化石树脂（即树脂体）主要由二萜类和倍半萜类组成，一般不具有三萜类成分(Langenheim，1969；Simoneit等，1987；Grimalt等，1988），唯

有被子植物树脂可具有三萜类成分（Langenheim，1969）。然而Cox等（1986）指出，天然产物中，唯有从棉籽油提取出来的黄色素棉子酚，具有二聚杜松烷骨架；但是，棉子酚的结构全然不同于双杜松烷。因此，目前尚未找到可作为双杜松烷前身物的天然产物。如果双杜松烷确有其C_{30}天然产物前身物的话，最有可能的前身物是某种特殊的被子植物。此外，从骨架结构上分析，C_{30}无环类异戊二烯似乎不可能直接环化成象双杜松烷这样的五环三萜烷骨架。

由于南苏门答腊岛第三系沉积物中被子植物化石树脂的抽提物，不含任何双杜松烷型五环三萜烷。但是，据Grantham等（1983）资料，化石树脂加热后的抽提物中，却检测出了W、T和R等C_{30}五环三萜烷（图5.2）。这项热模拟实验证实了C_{30}双杜松烷型五环三萜烷的被子植物树脂起源。但是，对其形成机理尚有待深入研究。Cox等（1986）根据杜松烷与双杜松烷的分子结构关系，认为双杜松烷是由杜松烷在地壳中纯化学的二聚作用产物。Van Aarssen和de Leevw（1990）提出，双杜松烷和"三杜松烷"可能是一种或几种特殊高等植物香精油或树脂的生物标志物，为数众多的双杜松烷异构体表明其成因属于非生物成因机理的范畴。

琼东南盆地崖13-1气田泥岩抽提物中，发现C_{15}杜松烷（图5.4中1号峰，图5.6）与C_{30}杜松烷型五环三萜烷伴生，也可为由杜松烷二聚作用生成双杜松烷型化合物提供旁证。但是，当前还不能完全排除由被子植物树脂中某种C_{30}前身物转化成杜松烷的可能性。

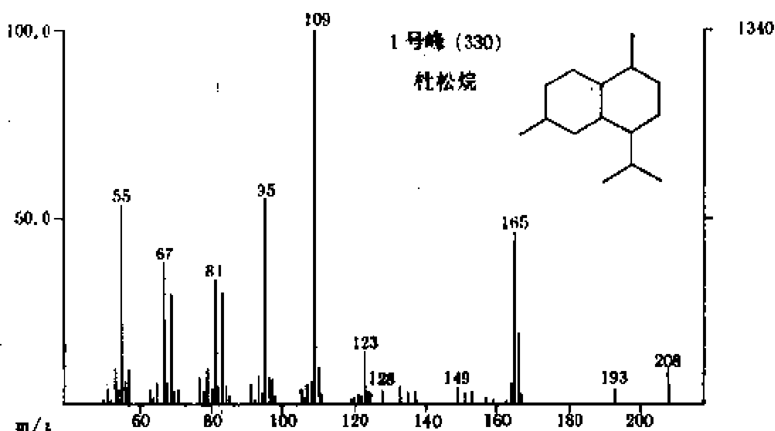


图5.6　崖13-1气田崖城组泥岩抽提物中检出的C_{15}杜松烷质谱图

（据Grantham等，1983）

峰号同于图5.4，括弧中数字为图5.4中相应峰的扫瞄数

地　质　意　义

迄今为止，双杜松烷型五环三萜烷仅发现于东南亚地区的第三系原油、凝析油和泥质岩与煤的抽提物中，在世界各地其它地质样品中尚未见有任何报道，这很可能意味着双杜松烷型五环三萜烷的生源，仅与该地区第三纪时期的某种被子植物树脂或某种被子植物群落的树脂密切相关。因此，双杜松烷型五环三萜烷在广义上无疑属于陆源高等植物的标志物，在狭义上可作为特定被子植物的生源标志。

就琼东南盆地崖13-1气田而言，双杜松烷型五环三萜烷似乎仅见于煤系或含煤地层组中。因此，该气田凝析油中相对富集双杜松烷型五环三萜烷化合物，自然可以作为一个良好的油源对比标志，指示凝析油及其伴生天然气的煤成烃特征。

再者，无论在中国南海地区，或仅限于琼东南盆地，不同地质样品中，不同的杜松烷型五环三萜烷的相对丰度可有明显差异。如图5.1的两个中国南海原油样品中，W化合物的丰度相差甚大。这种差异可能与生源母质成分差别或烃源岩中矿物成分对倍半萜类二聚作用的催化效应差异有关。

参考文献

Van Aarssen, B.G.K. and de Leevw, J.W., 1990, Advances in Organic Geochemistry 1989 (in press), Pergamon Prss, London.

Cox, H.C. et al., 1986, Nature, Vol.319, p.316—318.

Grantham, P.J., Posthuma, J. and Baak, A., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1981, p.675—683, John Wiley & Sons Limited.

Grimalt, J.O., Simoneit, B.R.T., Hatcher, P.G.and Nissenbavm, A., 1988, Advances in Organic Geochemistry 1987, p.677—690, Pergamon Press.

Langenheim, J.H., 1969, Science, Vol.163, p.1157—1169.

Simoneit, B.R.T., Grimalt, J.O., 王铁冠, 1987, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报1986, 贵州人民出版社。

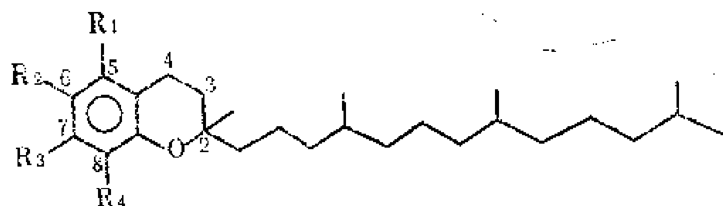
6 脱羟基维生素E及其地球化学意义

包建平 王铁冠 于一女

苏北下第三系阜宁组的部分原油和生油岩的芳烃馏分中，通过色谱/质谱分析，检测到了一类新的生物标志物——脱羟基维生素E。这类化合物在样品中的分布，与正构烷烃OEP、类异戊二烯Ph/Pr和伽马蜡烷的分布，具有良好的正相关性，反映出这些生物标志物间可能的成因联系，脱羟基维生素E可以作为一种有效的沉积环境标志，指示强还原咸水环境的沉积特征。在原油中，β-DeT/γ-DeT和α-DeT/γ-DeT的比值均小于1，而同样比值在生油岩中大于1，这可能是初次运移效应的反映。此外，这类标志物在低熟油的研究中可能具有一定的意义。

维生素E（即生育酚）是一种天然抗氧化产物，它在现代生物（高等植物、藻类、细菌和蓝细菌等）中具有广泛的分布。在结构上它具有色满的骨架，且在C-6位上带有一个羟基。由于核甲基侧链的位置和数量的差别，它又可以分为δ-、β-、γ-和α-维生素E共4种类型。在地质体中遇到的常是其脱羟基后的衍生物，且这类标志物大都发现于演化程度较低或未成熟的样品中，因而它可以作为低熟或未熟的标志。

维生素E的结构：



δ-维生素E：R_2=OH，R_1=R_3=H，R_4=CH_3　β-维生素E：R_2=OH，R_3=H，R_1=R_4=CH_3

γ-维生素E：R_2=OH，R_1=H，R_3=R_4=CH_3　α-维生素E：R_2=OH，R_1=R_3=R_4=CH_3

笔者在分析研究苏北下第三系阜宁组生油岩和原油样品的芳烃馏分时，不仅检测到了上述一系列标志物，还发现了它们的组成和分布特征与古沉积环境具有密切的联系。

样品来源与实验条件

1．样品来源

本文涉及3个生油岩和3个原油的样品，前者取自同一层位的不同深度，而后者则取自不同的层位，但它们具有成因联系（表6.1）。其演化程度都处于未熟—低熟阶段。

2．实验条件

样品制备：将生油岩粉碎至80—100目，经索氏抽提得氯仿沥青“A”，然后用石

表6.1 样品参数表

样品号	井 号	层 位	深 度(m)	样品性质
1	下-9	Ef_2	1489.02—1506.31	生油岩
2	下-2	Ef_2	1568.61—1579.01	生油岩
3	杨-1	Ef_2	1643.66—1652	生油岩
4	下-1	Ef_2	1727—1750.1	原 油
5	崖-2	Ef_2	1808.2—1815.2	原 油
6	杨-1	Ef_1	1754.4—1762.6	原 油

油醚脱去原油或氯仿沥青"A"中的沥青质，再用常规硅胶-氧化铝柱色谱分离族组分，得到饱和烃（正己烷作冲洗剂）、芳烃（二氯甲烷作冲洗剂）和非烃（用1∶1的氯仿和乙醇作冲洗剂）馏分。

芳烃色谱-质谱：仪器为Finnigan公司的TSQ-45 GC/MS/MS系统；色谱柱为熔硅弹性毛细柱（SE-54，30m×内径0.25mm）；升温程序：100℃恒温1分钟，然后以3℃/min升至300℃，300℃恒温15分钟；分流比为20∶1；进样器温度300℃；碰撞能量为70eV。

结果与讨论

1．脱羟基维生素E的检测

在分析的6个样品中，有5个样品（包括3个原油和2个生油岩样品）检测到了这一系列标志物。图6.1是其中一个样品芳烃馏分的总离子流图，该图反映出这一系列化合物在芳烃馏分中占有一定的比例。

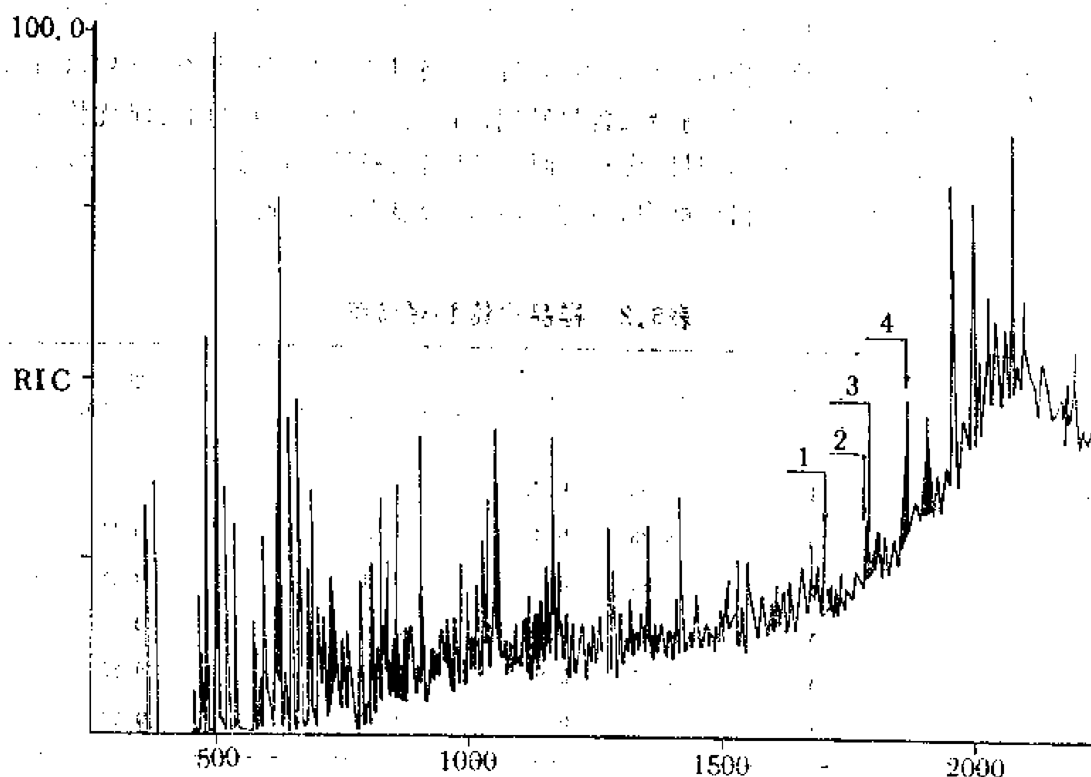


图6.1 多环芳烃GC-MS的总离子流图

峰1、2、3和4分别为δ-、β-、γ-和α-脱羟基维生素E

根据Sinninghe Damsté等（1987）文献报道，脱羟基维生素E的特征碎片离子分别为m/z 121，135，149；分子离子分别为m/z 386，400，414。用关键离子m/z 121，135，149质量色谱图可以检测这类化合物。图6.2是这类化合物的质量色谱图。由图可以清楚地看出，这类化合物的色谱特征很有规律，显示出同系列的特征。图6.3则是样品中实际检测到的脱羟基维生素E和合成标样的质谱图，两者的对应关系十分清晰。可见，这一系列化合物的鉴定是可靠的。

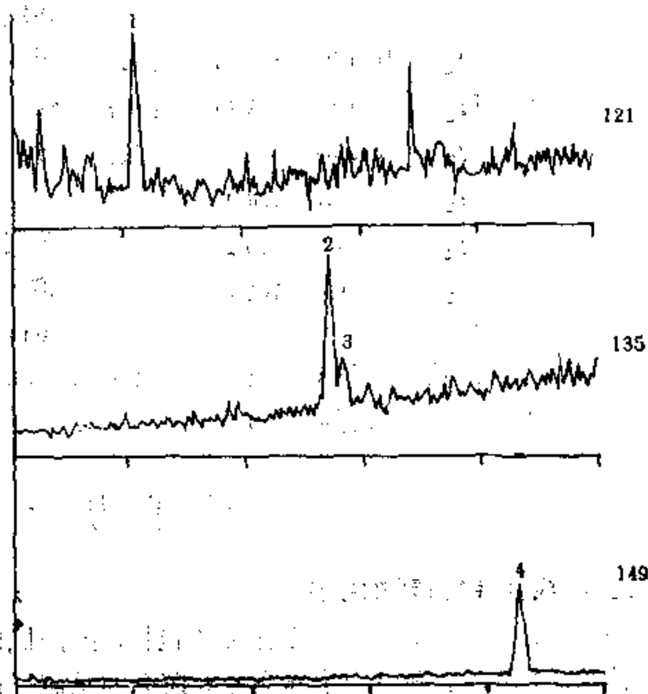


图6.2　脱羟基维生素E质量色谱图

图中峰1、2、3和4分别为δ-、β-、γ-和α-脱羟基维生素E

2．脱羟基维生素E的分布特征

从样品中饱和烃与芳烃的对比发现，脱羟基维生素E的分布与饱和烃生物标志物的某些特征具有相似的规律性，反映出它们之间存在某种成因联系。

表6.2列出了各样品中饱和烃特征参数。根据这些参数，样品可以分为两类：一类以正构烷烃的偶奇优势为特征，OEP<1，植烷优势强烈，而且伽马蜡烷含量特别高；另一类则以强烈的奇偶优势为特征，OEP值高达3.70，植烷优势明显减弱，而且其伽马蜡烷含量低。这些参数反映出，生油岩沉积时的介质条件和有机物质的输入存在着显著的差异。

表6.2　样品中饱和烃参数

样品	主峰碳	$\frac{n-(C_{21}+C_{22})}{n-(C_{28}+C_{29})}$	Ph/Pr	OEP	$\frac{伽马蜡烷}{C_{30}(\alpha\beta+\beta\alpha)}$①	$C_{29}\frac{20S}{20S+20R}$②
No.1	$n-C_{20}$	1.21	2.56	0.91	③	③
No.2	$n-C_{22}$	1.09	8.33	0.45	1.33	0.11
No.3	$n-C_{31}$	0.58	1.86	3.70	0.20	0.28
No.4	$n-C_{22}$	1.28	3.86	0.87	0.37	0.31
No.5	$n-C_{22}$	1.33	4.17	0.91	0.39	0.35
No.6	$n-C_{28}$	0.79	2.63	0.94	0.30	0.30

①为17α(H)21β(H)藿烷+17β(H)21α(H)莫烷；

②为C_{29}甾烷$\frac{20S}{20S+20R}$；

③表示样品1未作饱和烃GC-MS。

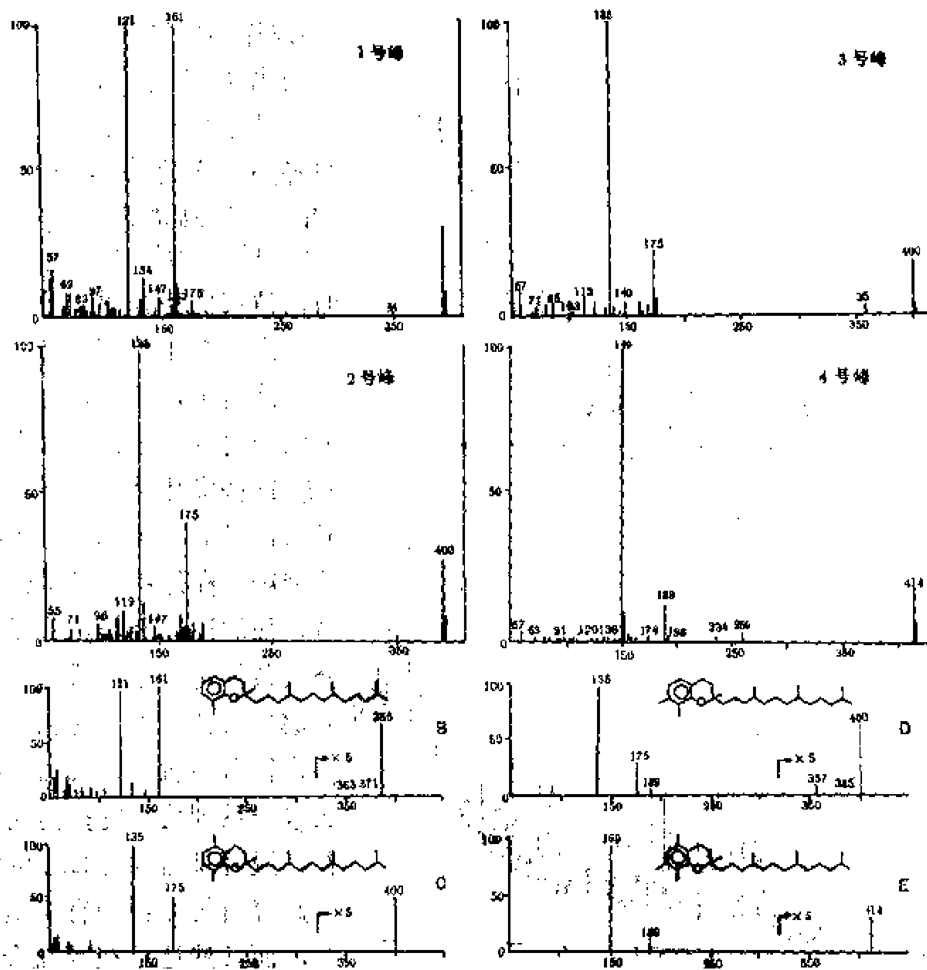


图6.3　脱羟基维生素E质谱图

峰1、2、3和4分别为实测化合物；B、C、D、E分别为对应的合成标样的质谱图

（据Sinninghe Damsté等，1987）

一般认为，强烈的植烷优势、高的伽马蜡烷含量以及正构烷的偶碳优势是强还原条件下咸水介质的沉积特征（如江汉盆地的膏盐沉积）。No.2生油岩样品具有类似的特征，反映出它是在强还原条件下，水体含盐度较高的时期沉积下来的，其有机物质的主要来源可能与这一特定环境及在该环境中繁衍的生物有关。No.3生油岩样品则与之相反，它是沉积环境还原性较弱，水体含盐度明显降低时期的产物，此时有机质的主要来源是陆源高等植物。而No.1生油岩样品则介于No.2和No.3样品之间，它可能是一种过渡时期的产物。由此可见，生油岩中饱和烃参数变化可以反映沉积时期的介质条件（含盐度、氧化还原性等）的变化。

3个原油样品的饱和烃特征与No.1，No.2生油岩样品有许多相似之处，只是原油演化程度相对较高。但可以推测，3个原油样品与这类生油岩具有某种成因联系。

饶有趣味的是，样品中脱羟基维生素E也有类似的变化规律，在No.2生油岩样品中，不但检测到了完整的脱羟基维生素E系列，而且这一系列化合物的含量是相当可观的，这在其芳烃馏分GC/MS的总离子流图上得到了充分的反映（图6.4）；而在No.1生油岩中，这一系列化合物浓度很低，而且还不甚完整，其中仅检测到m/z 121，135两

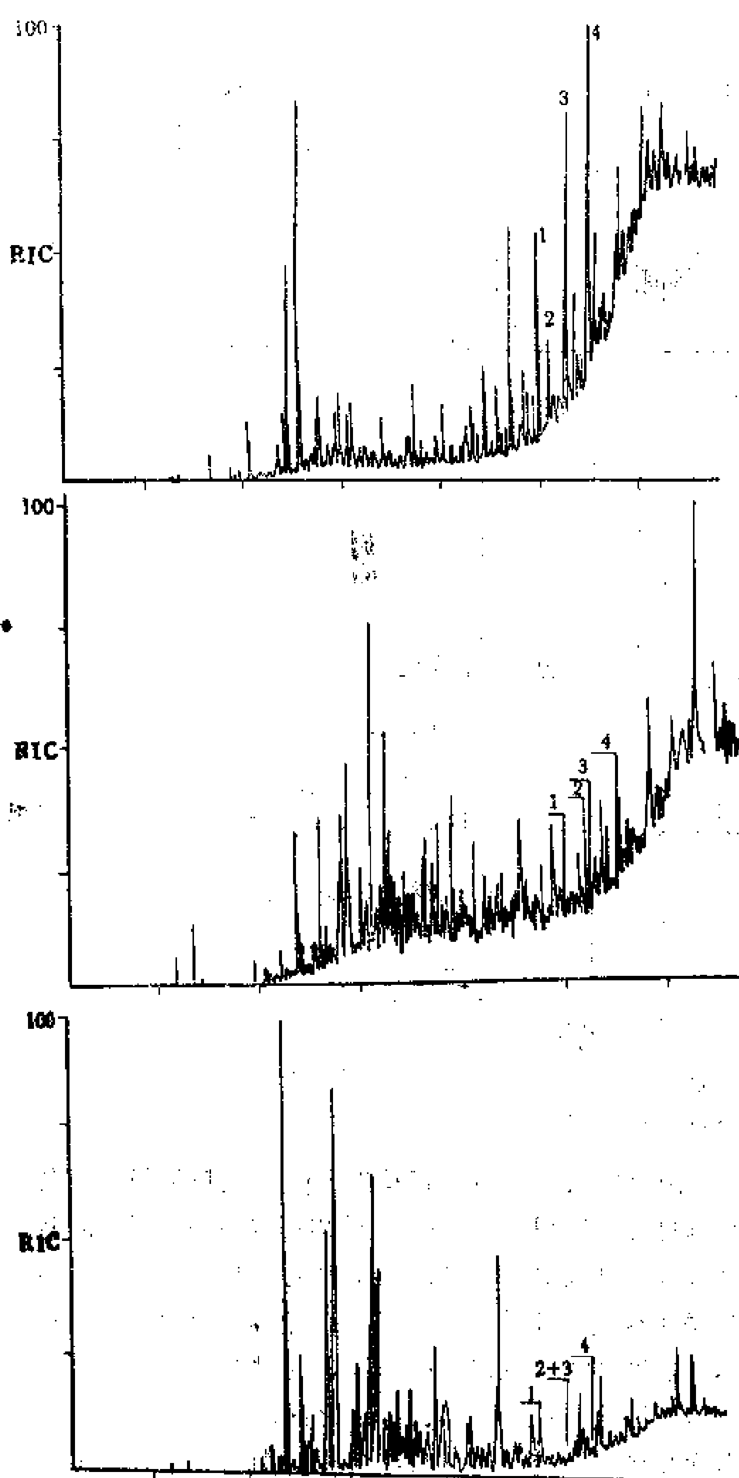


图6.4 生油岩中多环芳烃总离子流图
（峰1，2，3和4分别为δ-，β-，γ-和α-脱羟基维生素E）

个系列，而m/z 149则是痕量的；No.3样品中则没有检测到这一系列化合物（图6.4）。生油岩中脱羟基维生素E的这一分布规律与饱和烃的参数（OEP，$\frac{Ph}{Pr}$，$\frac{伽马蜡烷}{C_{30}(\alpha\beta+\beta\alpha)}$等）相吻合，即在植烷优势强烈，伽马蜡烷含量高，具正构烷烃偶碳优势的生油岩中，脱羟基维生素E系列化合物的含量高，而且其含量随着这些优势特征减弱而下降。这反映出，脱羟基维生素E象伽马蜡烷一样是特定环境中的产物。强的还原环境，高盐度的水介质条件可能是形成这类化合物的必要条件。而在保持陆源高等植物输入特征的No.3样品中缺乏这一系列化合物，这可能意味着，脱羟基维生素E的生源可能与高等植物来源的有机质关系不大，而某些适宜在高盐介质中繁衍的低等生物可能是其主要来源，且环境的还原程度似乎对维生素E的保存和向脱羟基维生素E的转化具有重要的意义。

目前，据Sinninghe Damsté等（1987）等文献认为，脱羟基维生素E的存在与沉积环境的含盐度密切相关，它常与膏盐沉积紧密共生，且出现于未成熟或低成熟的样品中。

据李任伟等（1988）资料，苏北下第三系阜宁组的剖面中并没有发现膏盐沉积，但对生油岩中粘土矿物的分析发现有膏盐介质中特有的方沸石。沉积学的研究认为，苏北下第三系曾发生过海侵，这就从另一侧面证实了阜宁组沉积时期湖水的咸化是有物质基础的，而矿物学的这一发现则进一步证实了当时水体盐度是比较高的。由此可以得出结论，脱羟基维生素E具有与伽马蜡烷相似的地球化学意义，它也是咸水介质中强还原条

件下的产物。

3．脱羟基维生素E的组成特征

通过对原油与生油岩中脱羟基维生素E组成特征的系统研究发现，这类化合物在两类不同的样品中存在某种差异，该差异可能与原油的运移效应有关。

图6.5是原油和生油岩芳烃馏分中脱羟基维生素E的质量色谱图。显然，在生油岩的

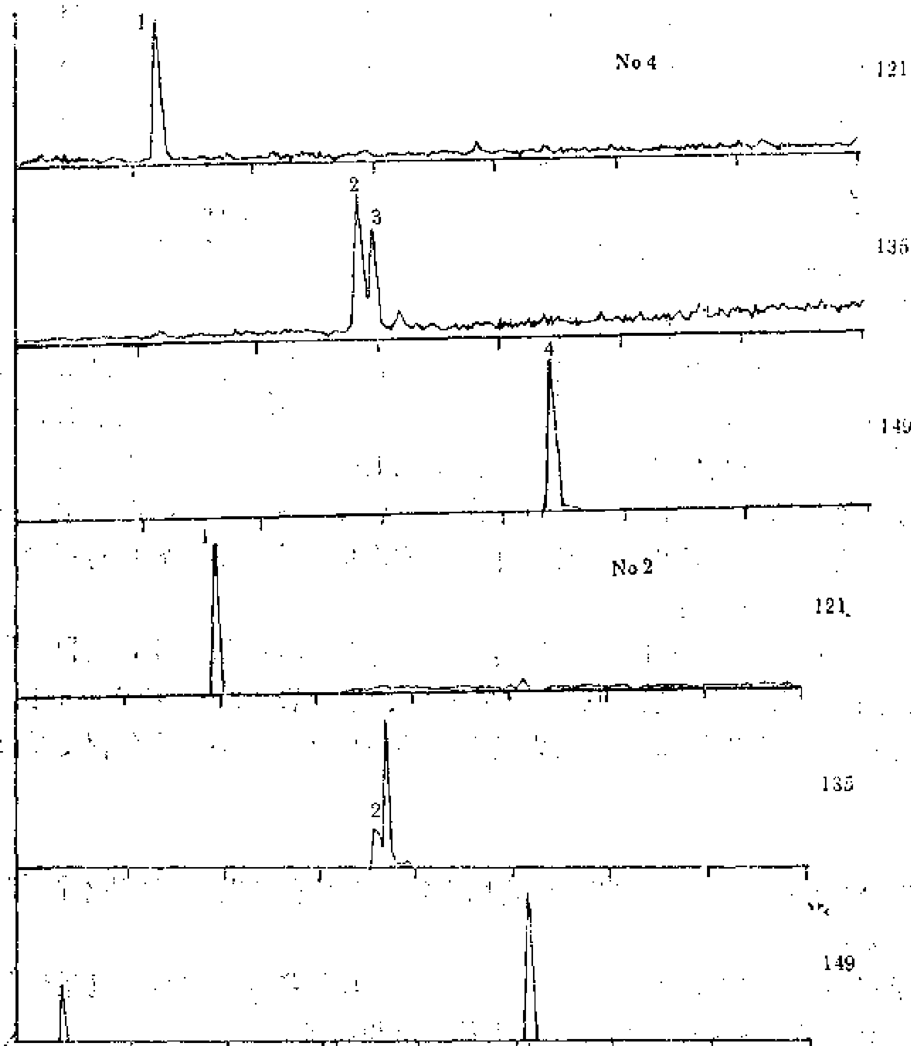


图6.5　生油岩与原油中脱羟基维生素E的质量色谱图

峰1，2，3和4分别为δ-，β-，γ-和α-脱羟基维生素E

m/z 135质量色谱图上，前峰小于后峰，即β-脱羟基维生素E小于γ-脱羟基维生素E；而在原油中则与之相反，对脱羟基维生素E分别在m/z 121，135，149质量色谱图上定量，样品中各化合物的组成特征见表6.3。

由表中数据可以清楚地看出，在伽马蜡烷含量最高的No.2生油岩样品中，脱羟基维生素E系列完整，且其相对丰度的顺序是α>γ>β>δ；而在No.1生油岩样品中，该系列则变得不甚完整，此时的相对丰度为γ>δ>β>α；No.3样品则没有检测到这一系列化合物。由此可以推测，脱羟基维生素E的分布格局主要受沉积环境的性质控制。

原油中的情况则有所不同，3个原油样品中都以α-脱羟基维生素E含量最高，γ-脱

表6.3　样品中脱羟基维生素E的组成特征

参数 \ 样品	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
δ-DeT	28.45	8.80	ND	11.44	20.26	12.86
β-DeT	26.56	11.22	ND	12.69	12.26	23.47
γ-DeT	45.10	27.32	ND	7.40	4.18	5.23
α-DeT	Tr.	52.66	ND	68.50	63.28	58.44
β-DeT/γ-DeT	0.59	0.41		1.71	2.94	4.49
δ-DeT/γ-DeT	0.63	0.32		1.54	4.85	2.46
α-DeT/δ-DeT	0	5.98		5.99	3.12	4.54

Tr.—痕量；ND—未检测到；DeT—脱羟基维生素E。

羟基维生素E含量最低，其相对丰度的顺序是：$\alpha>\beta>\delta>\gamma$。

通过两类不同性质的样品脱羟基维生素E系列分布格局的对比可以发现，生油岩中，（β-DeT/γ-DeT）<1，（δ-DeT/γ-DeT）<1，而原油中正好相反，这两个比值均大于1。原油和生油岩中脱羟基维生素E组成上的这一差异，可能是由于原油的运移效应所致。换句话说，δ-DeT与γ-DeT两者的运移效应不一致，即在初次运移过程中，前者较后者易于从生油岩中运移出来。这或许也反映出粘土矿物对不同的脱羟基维生素E具有选择性吸附作用。

Sinninghe Damsté等（1987）认为：α-DeT/δ-DeT的值能反映沉积时期水介质的古盐度，此比值越高，盐度越低。从表6.3所列No.2生油岩和3个原油样品的比值可以推测：3个原油样品的源岩与No.2生油岩具有某些相似性，只是其演化程度稍高些。

结　论

（1）脱羟基维生素E是一类新的生物标志物。它具有维生素E的基本骨架，但对其生源目前尚无定论。

（2）脱羟基维生素E是芳烃馏分中一个良好的环境指标，它与伽马蜡烷具有相似的地化意义，指示了一种强还原环境咸水水体的沉积特征。

（3）脱羟基维生素E常发现于低成熟或未成熟的原油或生油岩中，可作为低演化程度的标志。

（4）原油和生油岩中脱羟基维生素E的分布格局具有明显的差异，这种差异可能反映出运移作用对这类化合物的分布有影响。

参 考 文 献

王志珍等，1988，石油与天然气地质，第九卷，第二期。
李任伟等，1988，沉积学报，第六卷，第四期。
Didyk, B.M. et al., 1978, Nature, Vol. 272, p.216—222.
Fu Jiamo et al., 1985, Org. Geochem., Vol.10, p.119—126.
Powell, T.G., 1986, Mar. Petrol. Geol., Vol.3, p.200—219.
Sinninghe Damsté, J.S. et al., 1987, Geochim. Cosmochim Acta, Vol.51, p.2393—2400.

7　我国一些地区原油与生油岩中某些沉积环境生物标志物初探

王　铁　冠

为了探索我国不同陆相沉积环境中，原油与生油岩的古环境生物标志物特征，本文对陕甘宁、柴达木、江汉和黄骅等地区具有代表性的样品，作了对比研究。这些样品涉及到内陆的和滨海的淡水至半咸水湖相、盐湖相、内陆湖沼和沼泽相，以及海陆交互相等沉积环境。文中初步归纳了一些生物标志物的分布状况，作者认为姥植比与正烷烃CPI仍为有效的古环境指标，某些长链类异戊二烯烃(C_nH_{2n+2}，n>20)，以及芒柄花烷和锯齿烷的立体化学异构体，可能是有价值的古沉积环境标志物。

引　言

长期以来，石油地球化学文献中，生物标志物主要用来作为成油母质来源、油源对比、成熟度和生物降解作用等方面的研究标志，而对于生油岩沉积时期，生物标志物的古沉积环境意义，则相对较少论及。近年来，一些研究者对原油抽提物中，生物标志物沉积环境指标，进行了较深入的研究（Moldowan et al.，1985；Volkman，1986；Fu Jiamo，1988；Wang Tieguan et al.，1988；Schenck，1987）。本文试图就我国陕甘宁、柴达木、江汉和黄骅盆地（或地区），典型的不同陆相古沉积环境中，原油与生油岩的某些特征性生物标志物的分布及其地质意义，作一初步探讨。

此项研究涉及到内陆和滨海的淡水—半咸水湖相、内陆盐湖相、内陆湖沼相和沼泽相，以及海陆交互相（滨海沼泽相为主）等沉积环境，挑选了9个有代表性的成熟原油和7个有关的生油岩样品（表7.1）。根据地质与地球化学研究，表7.1所列原油中，除陕甘宁盆地二叠系原油（S-10）据信可能来源于下伏石炭系生油岩外，其余原油均源出于本组地层中的生油岩。

对上述样品作了气相色谱，和气相色谱-质谱分析。色谱-质谱分析是在美国明尼苏达大学生物化学系的LKB-9000型仪器上，由Thomas Krick先生协助完成的；分析中使用了2呎长的3% OV-1填充柱，程序升温条件为70—300℃，6℃/min，采用氦载气。

通过对上述样品的色谱和色质分析成果的研究，发现如下生物标志物及其指标，它们在不同沉积环境条件下，具有特征性的分布。

表7.1　样品层位及其沉积环境

样　品	取样层位	古沉积环境
Ⅰ 勃海湾盆地黄骅坳陷		
H-3原　油	E_{s2} 沙河街组二段	滨海的淡水—半咸水湖相
H-2原　油	E_{s3} 沙河街组三段	滨海的淡水—半咸水湖相
H-1泥　岩	E_{s3} 沙河街组三段	滨海的淡水—半咸水湖相
Ⅱ 江汉盆地		
J-1 泥　岩	E_{q4} 潜江组四段	内陆盐湖相
J-2 原　油	E_{q4} 潜江组四段	内陆盐湖相
J-3 原　油	E_q 潜江组	内陆盐湖相
Ⅲ 柴达木盆地		
C-1 原　油	N_{1s} 上干柴沟组	内陆半咸水—盐湖相
C-2 原　油	E_{3x} 下干柴沟组	内陆淡水—半咸水湖相
C-3 原　油	J_{2d} 大煤沟组	内陆湖沼相
Ⅳ 陕甘宁盆地		
S-4 原　油	T_{3y} 延长组	内陆淡水湖相
S-10原　油	P 二叠系	陆 [illegible] 相
S-5 灰质泥岩	C_{3t} 太原组	内陆湖沼相夹海相
S-6 粉砂岩	C_{3t} 太原组	内陆湖沼相夹海相
S-7 泥　岩	C_{2b} 本溪组	海陆交互相滨海沼泽
S-8 泥　岩	C_{2b} 本溪组	海陆交互相滨海沼泽
S-9 泥　岩	C_{2b} 本溪组	海陆交互相滨海沼泽

正烷烃的CPI值

在全部分析样品中，正烷烃碳数分布范围的差异不甚明显（表7.2）。陕甘宁盆地二叠系（S-10）、三叠系（S-4）和柴达木盆地侏罗系（C-3）原油正烷烃主峰碳数偏低（分别为C_{16}、C_{15}和C_{17}）。相应的陕甘宁盆地石炭系生油岩（S-5至S-9），正烷烃主峰碳数也相对较低（一般为C_{18}），而第三系江汉、柴达木盆地原油与生油岩，正烷烃主峰碳数明显偏高（C_{22}或C_{24}）。上述差别显然反映了样品的成熟度差异。

表7.2中，唯有黄骅坳陷第三系滨海湖相原油（H-2、H-3）属于例外，其正烷烃主峰碳数异常偏低（C_{17}、C_{15}）。如将H-2原油与柴达木第三系C-1原油的饱和烃色谱图进行比较（图7.1），两者正烷烃碳数分布范围相似，$C_{21}+C_{22}/C_{28}+C_{29}$比值相同（2.6）而主峰碳数却显然有别（$C_{17}$和$C_{22}$）。对此现象的一种可能的解释是：假若碳数分布范围和$C_{21}+C_{22}/C_{28}+C_{29}$表示两者成熟度相近的话，那么主峰碳数的差

表7.2 饱和烃馏分气相色谱分析结果

编号	样品	层位	正构烷烃			异构烷烃
			碳数分布范围	主峰碳数	CPI	Pr/Ph
H-1	泥岩	E_{s3}	$C_{11}—C_{32}$	C_{23}	0.97	—
H-2	原油	E_{s3}	$C_{11}—C_{33}$	C_{17}	0.98	1.57
H-3	原油	E_{s2}	$C_{15}—C_{30}$	C_{15}	0.98	2.31
J-1	泥岩	E_{q4}	$C_{12}—C_{32}$	C_{22}	0.91	—
J-2	原油	E_{q4}	$C_{13}—C_{32}$	C_{24}	0.78	0.08
J-3	原油	E_{q}	$C_{14}—C_{32}$	C_{22}	0.60	0.18
C-1	原油	N_{1}	$C_{12}—C_{30}$	C_{22}	0.74	0.27
C-2	原油	E_{3x}	$C_{18}—C_{30}$	C_{22}	0.72	0.30
C-3	原油	J_{2d}	$C_{13}—C_{31}$	C_{17}	1.0	2.90
S-4	原油	T_{3y}	$C_{11}—C_{31}$	C_{15}	1.0	1.25
S-10	原油	P	$C_{12}—C_{31}$	C_{15}	0.95	4.63
S-5	灰质泥岩	C_{3t}	$C_{15}—C_{32}$	C_{18}、C_{19}	1.02	1.91
S-6	粉砂岩	C_{3t}	$C_{13}—C_{31}$	C_{19}	0.95	1.78
S-7	泥岩	C_{2b}	$C_{13}—C_{28}$	C_{19}	1.02	2.80
S-8	泥岩	C_{2b}	$C_{14}—C_{32}$	C_{19}	1.01	2.00
S-9	泥岩	C_{2b}	$C_{15}—C_{26}$	C_{19}	1.03	1.03

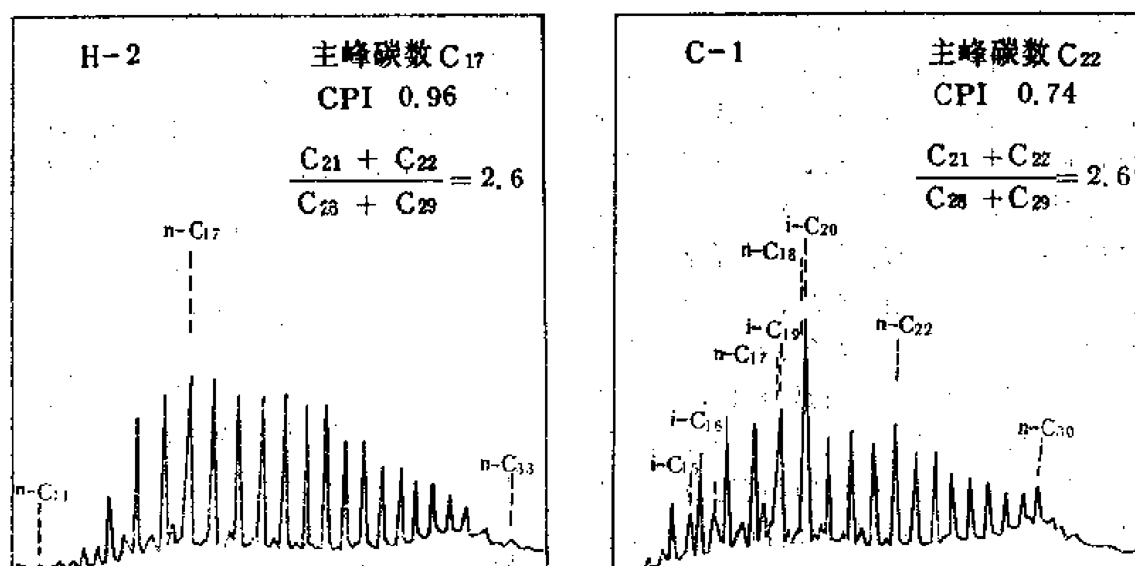


图7.1 黄骅坳陷E_{s3}滨海湖相原油（H-2）与柴达木盆地N_{1}内陆半咸水盐湖相原油（C-1）气相色谱谱图

别，可能意味着滨海湖相原油H-2，较之内陆湖相原油C-1，具有更多低碳数正烷烃来自水生生物原始母质。事实上，黄骅坳陷第三系沙河街组一至三段地层中，已报道发现

了淡水与咸水介形虫共生组合，和少数有孔虫（?）、海百合、海扇等海洋生物的化石碎片，以及相当数量的海绿石（据何镜宇和余素玉，1982）。这些化石和指相矿物的存在，证实了海水及海洋有机物质对黄骅坳陷第三系沉积的贡献和影响。

表7.2中，江汉、柴达木盆地第三系内陆半咸水—盐湖相原油与生油岩（J-1至J-3，C-1至C-2）中，正烷烃CPI值显著偏低（0.78—0.60），即反映在 C_{20}—C_{28}范围内，呈现出明显的偶碳优势特征。对于偶碳优势的形成，Welte和Waples（1973）认为，在高度还原条件下，蜡中的正脂肪酸类、醇类，以及植烷酸或植醇的还原作用超过了脱羧基作用，从而造成正烷烃分子的偶碳数优势（CPI<1），以及植烷对姥鲛烷的优势。Dembick等（1976）指出，在超盐度环境中，细菌活动可能产生偶碳数优势 C_{20}—C_{30} 正烷烃的富含有机物的沉积。盛国英等（1980）报道了胜利油田沙河街组原油与生油岩中，明显的正烷烃偶奇优势实例，并认为这种现象与膏盐沉积密切相关。江汉盆地潜江组（E_q）和柴达木盆地上干柴沟组的古沉积环境，均属盐湖相强还原条件，与上述研究者的观点完全相符，从而说明了CPI所反映的偶碳优势之形成环境。但是，柴达木盆地下干柴沟组原油（C-2）仍具有偶碳优势（CPI值为0.72），这可表明持续干旱气候下半咸水环境即可造成正烷烃的偶碳优势。

姥 植 比

色质分析检测出了样品中具有各种类型的类异戊二烯烃(图7.2)。在规则类异戊二烯烃（头-对-尾联接型）中发现了2，6，10……碳位上甲基取代的异构系列（图7.2，结构Ia），和3，7，11，……碳位上甲基取代的反异构系列（图7.2Ib）。

在规则类异戊二烯异构系列中，植烷和姥鲛烷是重要的成分。一般认为，在氧化环境中，叶绿素（图7.3V）的植醇侧链开裂，植醇继而氧化、脱羧基，可产生姥鲛烷；而在还原环境中，叶绿素侧链开裂后，植醇被还原而形成植烷。Didyk等（1978）还指出，缺氧条件利于 C_{20}类异戊二烯骨架保存，产生低姥植比；氧化条件引起较强的降解作用，沉积物中C_{20}骨架不能完全保存，从而造成高姥植比。因此，姥植比成为最早使用的沉积环境生物标志物指标之一。

但是，近几年来，又发现了植烷和姥鲛烷的一些新的来源，Goossens等(1984)报道了沉积中的α-维生素E（α_T生育酚，图7.3Ⅵ），经热降解产生 $\triangle^1$姥鲛烯。

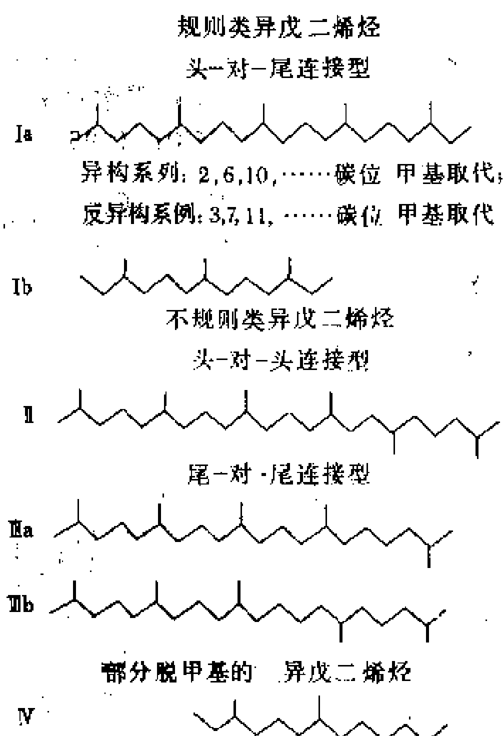


图7.2 样品中检测出来的各种类异戊二烯烃结构类型例举

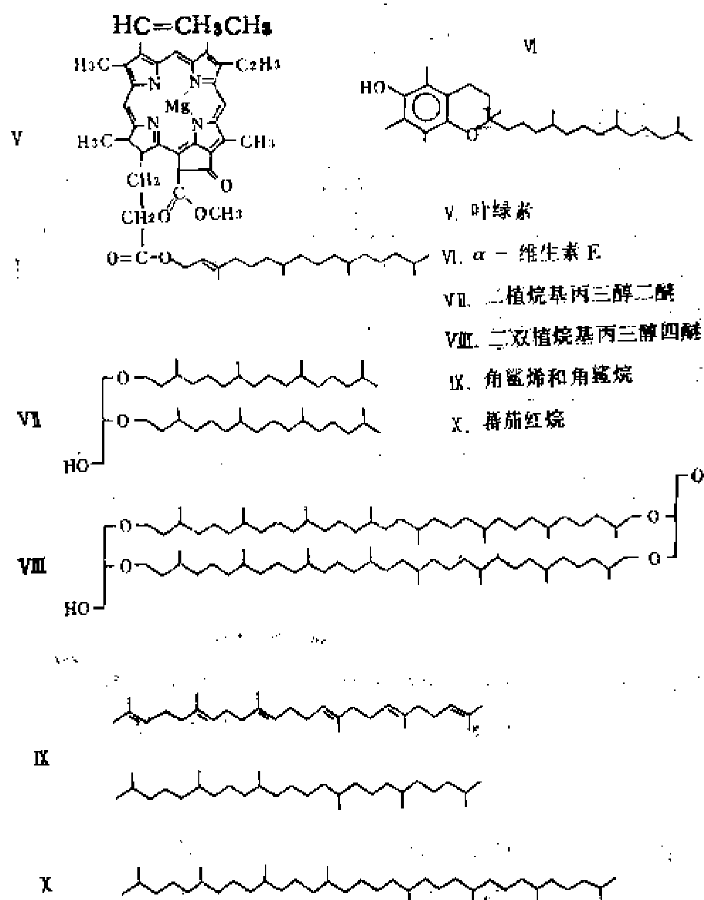
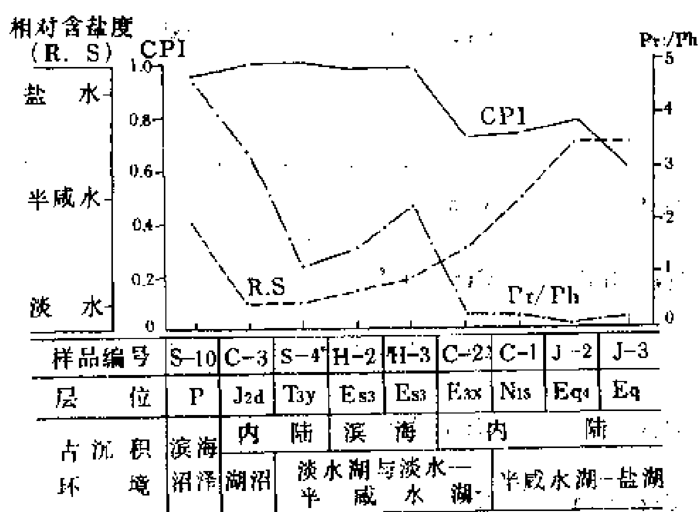


图7.3　各种类异戊二烯的可能的前身物



样品编号	S-10	C-3	S-4	H-2	H-3	C-2	C-1	J-2	J-3
层　位	P	J₂d	T₃y	Es3	Es3	Exx	N₁s	Eq4	Eq

图7.4　在各种沉积环境中所生成的原油姥植比、CPI和相对含盐度的变化关系

进而可转化成姥鲛烷，以及 C_{18}、C_{16}和C_{13}类异戊二烯烃。Chappe等(1982)提出古细菌中C_{40}二植烷基（二双植烷基）丙三醇二醚（四醚）（图7.3 Ⅶ、Ⅷ）的选择性降解，可以生成包括植烷在内的C_{15}至C_{40}类异戊二烯烃。此外，Brassell 等（1986）指出，类异戊二烯烃与H_2S反应，会衍生出含硫类异戊二烯化合物从而影响沉积物中姥鲛烷与植烷的比值。所以，在应用姥植比时，应注意到各种因素的综合影响。

尽管如此，在本文涉及的地区和样品中，作为上述综合影响的结果，原油姥植比与其生油岩相应的古沉积环境之间，仍然展现出密切的相关性。图7.4中，滨海沼泽和内陆沼泽相具有较高的姥植比，淡水和淡水—半咸水湖相呈现中等的姥植比，而半咸水—盐湖相的姥植比却相当低。这种相关关系表明，姥植比显然主要受到沉积环境中氧化还原条件和水体含盐度的制约。高盐度环境不仅有利于增强还原条件，而且有利于喜盐性古细菌和细菌的繁衍，从而提供了植烷的补充来源，使姥植比显著下降。因此，图7.4中姥植比与水体相对含盐度大致呈互补关系。图中滨海湖相（H-2、H-3）姥植比相对增高，可能与海泛带来的浮游生物补充有关，Blumer等(1971)早已证实，某些海洋生物可能提供姥鲛烷来源。此外，滨海沼泽相S-10原油姥植比高达4.63，则可能与沼泽环境的弱氧化条件有关。图7.4姥植比的变化，与正烷烃CPI变化一致，沼泽环境成熟原油的CPI为1，不具碳数优势，这与强还原的盐湖环境CPI≪1，

恰成明显对照。综上所述，作为综合因素影响的结果，对于典型的古沉积环境对比，姥植比以及某种程度上CPI，仍然是一个有效的古沉积环境指标。

C_{20}^{+} 长链类异戊二烯烃

在头-对-尾的规则类异戊二烯的异构取代系列中，C_{25}类异戊二烯烃(2,6,10,14,18-五甲基二十烷)曾作为各种原油、页岩和其它沉积物中的成分报道过。Waples等(1974)提出这种C_{25}类异戊二烯烃可能是典型泻湖盐水环境的生物标志物。从表7.3和表7.1

表7.3　由GC-MS分析检测出来的类异戊二烯烃

样品编号	规则的类异戊二烯烃		不规则的类异戊二烯烃	
	头-对-尾联接型		头-对-头联接型	尾-对-尾联接型
	2, 6, 10, …… 甲基取代系列	3, 7, 11, …… 甲基取代系列		
H-3	C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{18}, C_{19}, (C_{20}**)		C_{17}*	
H-2	C_{14}*, C_{16}, C_{18}, C_{19}, (C_{20}**), C_{21}, C_{23}, C_{24}, C_{25}	C_{14}, C_{15}	C_{15}, C_{18}, C_{21}, C_{28}	C_{22}*, C_{23}, C_{25}, C_{26}, C_{27}
J-1	C_{15}, C_{16}, C_{18}, C_{19}, C_{20}, C_{21}, C_{23}*, C_{24}, C_{28}	C_{19}*	C_{19}, C_{20}, C_{21}, C_{27}, C_{28}	C_{22}*
J-2	C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{18}, C_{19}, C_{20}, C_{21}, C_{23}, C_{24}, C_{24}*, C_{25}*, C_{25}	C_{15}	C_{19}, C_{20}	C_{22}*, C_{24}
J-3	(C_{19}, C_{20})**	C_{25}*	C_{28}	
C-1	C_{13}, C_{14}, C_{19}, (C_{20})*	C_{14}, C_{15}*	C_{18}, C_{19}*	
C-2	C_{18}, (C_{19})** C_{20}		C_{15}, C_{16}, C_{26}	C_{27}
C-3	(C_{19}, C_{20})**	C_{15}	C_{18}, C_{19}	
S-10	C_{14}, C_{16}, C_{19}	C_{14}, C_{18}	C_{17}	
S-5	C_{19}, (C_{20})**, C_{20}		C_{20}, C_{22}, C_{23}	
S-8	C_{19}, (C_{20})**, C_{21}		C_{19}	
S-9	C_{19}, (C_{20})**		C_{18}, C_{22}	

注：*碳数为n的局部脱甲基类异戊二烯烃；**气相色谱检测出存在，而色质分析未获得质谱图。

J-2　2,6,10,14,18－五甲基二十烷

H-2　2,6,9,13－四甲基十七烷

H-2　2,6,10,14,19－五甲基二十烷

H-2　2,6,10,14,19－五甲基二十一烷

M/e

图7.5　各种类型类异戊二烯烃质谱谱图

中可见，2，6，10，14，18-五甲基二十烷发现于滨海盐水—半咸水湖相（H-2）和内陆半咸水—盐湖相（J-2）原油中(图7.5)。这种生物标志物可能与喜盐细菌有关。其同系物，包括C_{21}、C_{23}、C_{24}、C_{26}、C_{28}头-对-尾联接型异构取代系列类异戊二烯烃，也见于这两种环境。

规则类异戊二烯烃3，7，11，……碳位甲基取代系列化合物，在各种环境中都有所发现（图2，Ⅳ，表3）。Albaiges（1980，1985）称这种化合物为“似类异戊二烯烷烃”（quasi—isoprenoid alkanes），为认它系由细菌或古细菌的C_{40}类异戊二烯烃的几种异构物，经热催化降解而形成的，可做为细菌和古细菌的标志物。

不规则头-对-头联接型类异戊二烯烃普遍出现于所研究的每一个样品中，包括C_{16}—C_{28}范围内的大部分化合物(表7.3)。例如图7.5中的2,6，9，13-四甲基十七烷。Chappe等（1982）指出这些头-对-头型类异戊二烯烃系列，也可由古细菌的二植烷基（二双植烷基）丙三醇二醚（四醚）（图7.3Ⅶ、Ⅷ），在地下成熟作用的晚期，经选择性裂解所形成。因此，头-对-头联接型类异戊二烯烃在石油中的存在，可作为令人感兴趣的细菌细胞膜对石油原始母质作出贡献的证据。这种烃类分布的普遍性（表7.3)，表明其微生物母质来源，不具有特定的古沉积环境意义。

不规则尾-对-尾联接型类异戊二烯烃，仅见于四个样品中（表7.3）。但是C_{25}2，6，10，14，19-五甲基二十烷及其同系物C_{26}2，6，10，14，19-五甲基二十一烷却只发现于一个滨海湖相原油中（图7.5和表7.3，H-2）。从分子结构上分析，这两个化合物应属于C_{40}蕃茄红烷（图7.3Ⅳ）的降解衍生物。其前身物蕃茄红烷在近代的和古代的海洋沉积物中，都发现有相当数量的存在。此外，Brassell等（1981）认为，也可直接来源于细菌。看来C_{25}2，6，10，14，19-五甲基二十烷可能与喜盐性的或产甲烷的古细菌有关。文献中近来报道了另一个C_{25}尾-对-尾型类异戊二烯烃的异构体，即2,6,10,15，19-五甲基二十烷。这个异构物被认为属于C_{30}角鲨烯(图7.3Ⅸ)的衍生物，并已证实为白垩纪以来不同地质时期海洋沉积物中，产甲烷细菌活动的生物标志物（据Brassel等，1981；Rowland等，1982）。因此，对C_{25} 2，6，10，14，19-五甲基二十烷的分布，演化和古沉积环境意义，也值得进一步研究。

不同立体化学构型的芒柄花烷与锯齿烷

在所研究的样品中，还初步检测出了芒柄花烷和锯齿烷的普遍存在，虽然在分析所得的色质图谱中，分辨率不够理想，这些化合物时常与正烷烃同时存在。但是，根据这两类化合物特有的开裂型式，仍然可以从混合物的质谱图中，鉴别出不同立体构型的芒柄花烷和锯齿烷异构体（图7.6）。

据文献报道，芒柄花烷曾发现于绿河页岩（据Henderson等，1968）、尼日利亚原油（据Hills和Whitehead，1970），以及冀中坳陷沙河街组生油岩中（据张振才等，1983）。Kimble（1974）发表了芒柄花烷三种异构体类型的合成标样质谱谱图和色谱保留指数。前人曾提出，芒柄花烷系由角鲨烯从其分子两端同时环化所形成(据Ourisson等，1964)；或是由伽马蜡烷C环开-环而产生的（据Schmitter等，1982）。从文献

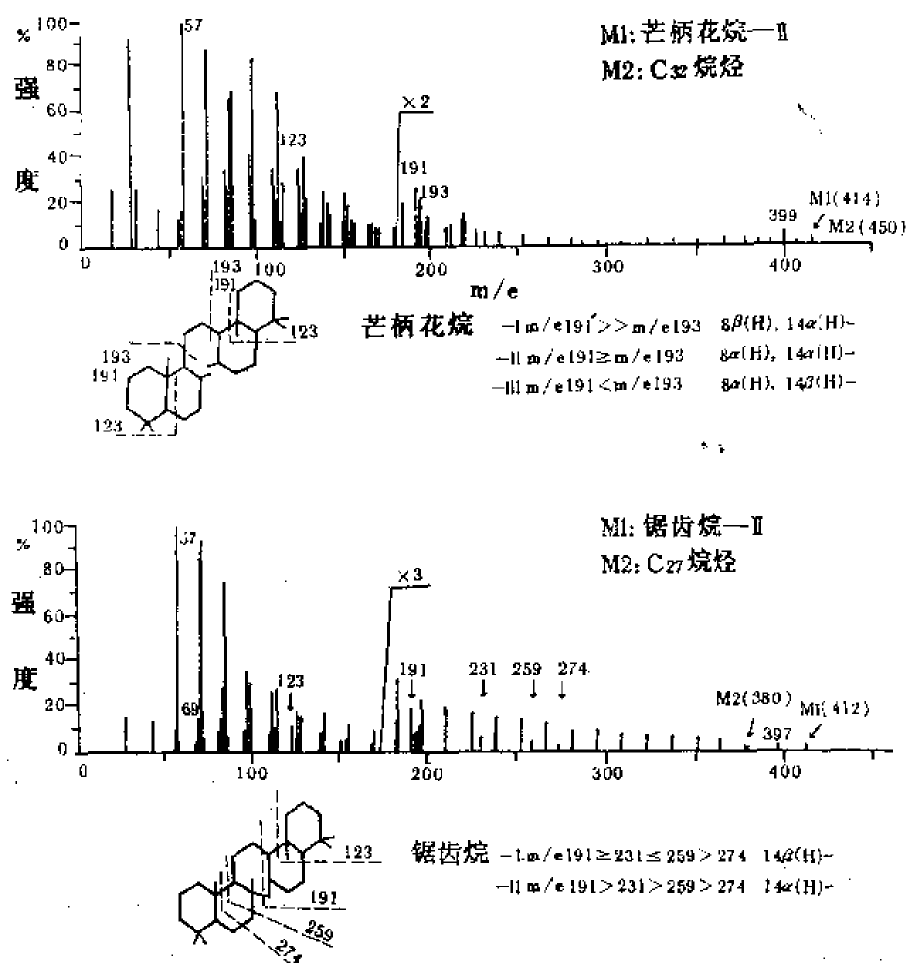


图7.6　芒柄花烷与锯齿烷质谱例举

报道及本文所研究的样品来看，芒柄花烷均见于陆相沉积，或具有陆源母质的原油，特别是尼日利亚三角洲陆源沉积原油和冀中沙河街组陆相第三纪生油岩中，芒柄花烷还与奥利烷同时存在，这表明芒柄花烷可能也具有陆源高等植物起源的前身物，从而对沉积环境具有指示意义。锯齿烷在地质体中少有报道，对其成因研究也不够，Kimble（1974）发表了两种锯齿烷异构体（Ⅰ和Ⅱ型）的质谱图。鉴于非藿烷型五环三萜烷，大都来源于陆源高等植物，而且，高等植物中也曾检测出具有锯齿烷型骨架的含氧化合物，例如，台湾产的石松科金不换中含有石松烯二醇（据Inubush等，1962）。因此，锯齿烷也具有陆源成因的可能性，对其地质分布、原始母质与沉积环境研究也应予重视。

在本文所研究的原油和生油岩中，所检测出来的不同立体构型的芒柄花烷与锯齿烷的样品分布，与相应的生油岩古沉积环境之间，存在着某种相关性（图7.7）。Ⅰ型锯齿烷仅见于淡水沉积环境，Ⅲ型芒柄花烷也只限于相对低盐度的古环境。而Ⅱ型锯齿烷与Ⅰ型芒柄花烷似乎分布普遍，见于淡水至半咸水—盐湖环境。在典型盐湖环境中，这些生物标志物不发育。

综上所述，生物标志物可以提供有机物质沉积环境的信息；原油和生油岩抽提物中，某些生物标志物，可以作为生油岩沉积环境的判别标志。作为多因素综合影响的产

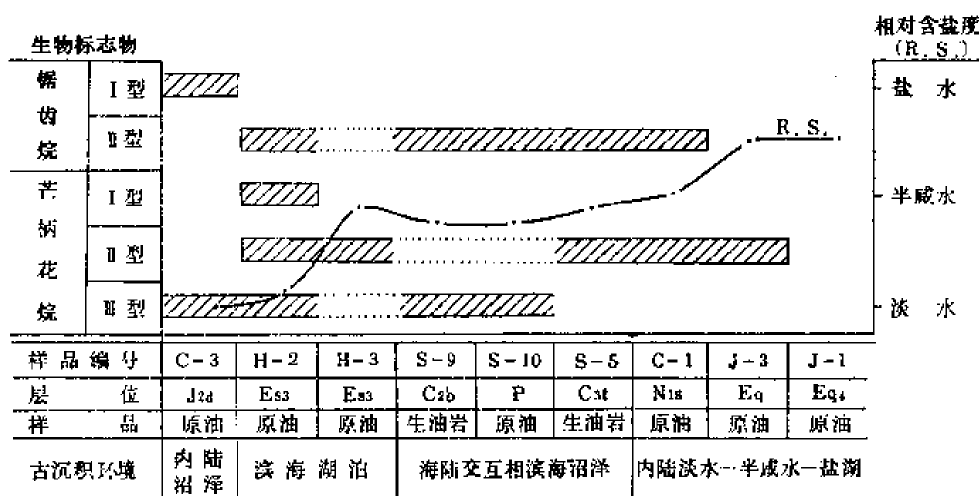


图7.7 不同立体化学构型的锯齿烷和芒柄花烷的沉积环境分布

物，姥植比与正烷烃CPI，对于典型的沉积环境区分，仍可作为有效的沉积环境指标。由于沉积物中与细菌和古细菌有关的成分，日益增多地发现和报道，C_{20}以上长链类异戊二烯烃中，也不乏可作古沉积环境分析的生物标志物。亲热酸细菌衍生的C_{25}2，6，10，14，18-五甲基二十烷，可作为半咸水—盐湖环境的标志。产甲烷细菌活动的产物C_{25}2,6,10,15,19-五甲基二十烷，则是白垩纪以来不同时期海相沉积物的特产。此外，本文提出了C_{25}2，6，10，14，19-五甲基二十烷，目前仅见于滨海湖相沉积，且其前身物蕃茄红烷也常见于海洋沉积物中，因此是一个值得研究的沉积环境标志物。不同立体化学构型的锯齿烷和芒柄花烷的古沉积环境意义，也值得进一步研究。

本文中所有化合物都是以质谱为基础鉴定的。由于分析样品数目有限，作者水平不高，错误之处在所难免，望指正。作者在工作中，承范璞同志提供样品和色谱资料，美国特拉华大学F·M·Swain教授对研究工作给予指导和赞助，美国质谱学会前主席B.Munson教授对质谱解释给予指导，在此一并致谢。

参 考 文 献

何镜宇、余素玉，1982，地球科学，第1期。

张振才等，1983，石油与天然气地质，第1期。

Albaiges, J., 1980, Advances in Organic Geochemistry 1979, p.19—28, Pergamon Press.

Albaiges, J. et al., 1985, Org. Geochem., Vol.8, p.293—297.

Blumer, M. et al., 1971, Mar.Biol., Vol.8, p.183—189.

Brassell, S.C. et al., 1981, Nature, Vol.290, p.693—696.

Brassell, S.C. et al., 1986, Nature, Vol.320, p.160—162.

Chappe, B. and Albrecht, p., 1982, Science, Vol.217, p.65—66.

Dembick, H. et al., 1976, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.40, p.203—208.

Didyk, B.M. et al., 1978, Nature, Vol.272, p.216—222.

Fu Jiamo, et al., 1988, Lacustrine Petroleum Source Rocks, p.279—289, Blackwell Scientific Publications.

Goossens, H.et al., 1984, Nature, Vol.312, p.440—442.

Inubuch, Y. et al., 1962, Yakugaku Zasshi, Vol.82, p.339.

Moldowan, J.M. et al., 1985, A.A.P.G., Vol.69, p.1255—1268.

Rowland, S.J. et al., 1982, Tetrahedron Lett., Vol.23, p.101—104.

Schenck, P.A., 1987, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报，1986，第122—182页，贵州人民出版社。

Sheng Guoying et al., 1980, Advances in Organic Geochemistry 1979, p.115—122, Pergamon Press.

Schmitter, J.M. et al., 1982, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.46, p.2345—2350.

Volkman, J.K., 1988, Lacustrine Petroleum Source Rocks, p.103—122. Blackwell Scientific Publications.

Wang Tieguan et al., 1988, Lacustrine Petroleum Source Rocks, p.309—325. Blackwell Scientific Publications.

Waples, D.W. et al., 1974, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.38, p.381—387.

Welte, D.H. and Waples, D.W., 1973, Naturwissenschaften, Vol.60, p.516—517.

8 生物标志物组合与沉积环境研究

——以苏北盆地阜二段（E_{f2}）为例

包建平 王铁冠 于一女

苏北盆地阜二段生油岩可以分为两类：一类以正构烷烃偶碳优势为特征，并伴随有强烈的植烷优势，以及高丰度的β-胡萝卜烷、伽马蜡烷和脱羟基维生素E，展示出强还原条件下半咸水介质中的沉积特征；另一类则具正构烷烃的奇碳优势，植烷优势很弱，β-胡萝卜烷和伽马蜡烷丰度低，且没有检测到脱羟基维生素E，属于水体还原性弱、水体盐度较低时期的产物。

引 言

生物标志物的组合特征，经常是研究沉积环境的良好标志。由于沉积期间水介质的含盐度、氧化还原条件以及原始有机母质输入的影响，在不同沉积环境中的沉积物，可能具有明显不同的生物标志物组合特征，这些特征可以反映在正构烷烃碳数分布、植烷/姥鲛烷（Ph/Pr）值、伽马蜡烷和奥利烷丰度等标志上。笔者在对苏北盆地下第三系阜宁组原油和生油岩的有机地球化学研究中发现：阜二段生油岩的生物标志物组合特征具有明显的两重性，反映出沉积环境曾发生过较大的变化。

样品来源与实验条件

(1) 样品来源：苏北盆地是个第三纪断陷湖盆。由于断裂切割，盆地又分成若干凹陷。本区第三纪发育着一套河湖相碎屑岩系，自下至上依次为：下第三系阜宁组(E_f)、戴南组（E_d）和三垛组（E_s），以及上第三系盐城组（N_y）和第四系东台组（Q_d）。沉积史的研究认为，第三纪期间曾发生过两次海侵。但是，从沉积学的角度来看，地层剖面中并没有发现膏盐沉积，似乎仍属于正常湖河相沉积。常规有机地球化学研究结果认为，苏北盆地下第三系阜二段生油气潜力最大。这是一套以灰黑色泥岩为主，夹有少量泥灰岩、油页岩和粉砂岩的湖相沉积。本文样品取自金湖凹陷、溱潼凹陷和海安凹陷的阜二段。笔者对这些样品作了较为系统的有机地球化学研究（表8.1）。

(2) 实验条件：生油岩样粉碎至80—100目，在索氏抽提器上用氯仿抽提。抽提物以正己烷脱沥青质后，用柱色谱法分离出饱和烃(正己烷作冲洗剂)、芳烃（二氯甲烷作冲洗剂）和非烃（1∶1氯仿、乙醇混合冲洗剂）。

饱和烃色谱：使用上海103气相色谱仪，配置融硅弹性毛细柱（SE-31，30 m×0.3mm内径）。程序升温从100至300℃，7℃/min；分流比30∶1。

表8.1　生油岩样品一览表

样品号	凹　陷	层　位	深度（m）	岩　性
№.1	金湖凹陷	E_{f2}	1551.57-1556.47	深灰色泥岩
№.2	金湖凹陷	E_{f2}	1551.57-1556.47	深灰色泥岩
№.3	金湖凹陷	E_{f2}	1518.01-1578.01	灰黄色油页岩
№.4	金湖凹陷	E_{f2}	1578.01-1594.25	深灰色泥岩
№.5	金湖凹陷	E_{f2}	1544-1552	浅灰色泥岩
№.6	金湖凹陷	E_{f2}	1538-1544	浅灰色泥岩
№.7	金湖凹陷	E_{f2}	1499.02-1506.31	灰色泥岩
№.8	金湖凹陷	E_{f2}	1509.86-1527.90	灰色泥岩
№.9	金湖凹陷	E_{f2}	1527.9-1536.7	深灰色泥岩
№.10	金湖凹陷	E_{f2}	1492.63-1497.95	灰黑色泥岩
№.11	金湖凹陷	E_{f2}	1550.83-1553.14	深灰色泥岩
№.12	金湖凹陷	E_{f2}	1403.1-1412.52	灰色泥岩
№.13	金湖凹陷	E_{f2}	1643.36-1652.00	灰色泥岩
№.14	金湖凹陷	E_{f2}	1661-1670.29	灰色泥岩
№.16	溱潼凹陷	E_{f2}	2881-2884	暗色泥岩
№.17	海安凹陷	E_{f2}	1284.6-1287.6	暗色泥岩
№.18	海安凹陷	E_{f2}	2370.8	暗色泥岩

饱和烃色谱-质谱：应用菲尼根TSQ-45型GC/MS/MS/DS系统。色谱柱为SE-54融硅弹性毛细柱（30 m×0.25 mm内径）；分流比20∶1。程序升温从100至220℃，4℃/min；220至300℃，2℃/min。进样器温度300℃。质谱电子能量70Ve。

芳烃色谱-质谱：所用仪器、色谱柱同饱和烃。程序升温100至300℃，3℃/min；分流比20∶1。

结果与讨论

1. 正构烷烃

正构烷烃碳数分布形式是一个经典的有机地球化学标志，不仅能反映母质输入的差异，而且还能体现沉积环境特征。以陆源高等植物输入为特征的有机质，具有正构烷烃奇碳优势，主峰碳分别为n-C_{27}、n-C_{29}和n-C_{31}。而在蒸发岩和碳酸盐岩沉积以及盐湖沉积中，正构烷烃常呈偶碳优势。

金湖凹陷阜二段生油岩中，正构烷烃分布形式有两种，其一以奇碳优势为特征，OEP>1，主峰碳分别为n-C_{27}、n-C_{29}或n-C_{31}，n-C_{21}+n-C_{22}/n-C_{28}+n-C_{29}<1，具有典型的陆源高等植物的类脂物特征；另一类则具有偶碳优势，OEP<1，主峰碳分别为n-C_{20}、n-C_{22}、n-C_{28}或n-C_{30}，且呈双峰态，n-C_{21}+n-C_{22}/n-C_{28}+n-C_{29}>1。与某些膏盐盆地沉积特征，如江汉盆地潜江组（E_q）和新沟咀组（E_x），以及东濮坳陷的沙三段（E_{s3}）沉积特征相似。而海安凹陷和溱潼凹陷阜二段生油岩则以正构烷烃偶碳优势为特征（表8.2和图8.1）。

表8.2　阜二段生油岩饱和烃参数

参数 / 标号	碳数	主峰	OEP	$\frac{n(C_{21}+C_{22})}{n(C_{28}+C_{29})}$	Pr/Ph	Pr/n-C_{17}	Ph/n-C_{18}
№.1	C_{14}—C_{41}	C_{22}	0.75	1.43	0.14	0.56	2.24
№.2	C_{15}—C_{37}	C_{20}	0.73	1.37	0.15	0.66	4.77
№.3	C_{15}—C_{37}	C_{22}	0.45	1.09	0.12	0.86	6.17
№.4	C_{15}—C_{39}	C_{31}	1.59	0.34	0.34	0.73	1.76
№.5	C_{16}—C_{40}	C_{22}	0.42	1.10	0.09	0.49	3.82
№.6	C_{15}—C_{37}	C_{22}	0.54	1.11	0.05	0.56	3.98
№.7	C_{16}—C_{40}	C_{20}	0.91	1.20	0.39	0.61	1.41
№.8	C_{15}—C_{39}	C_{31}	3.08	0.76	0.40	0.69	1.31
№.9	C_{15}—C_{39}	C_{31}	2.91	0.51	0.80	0.94	1.14
№.10	C_{16}—C_{39}	C_{29}	1.90	0.51	0.38	0.60	0.53
№.11	C_{15}—C_{41}	C_{28}	0.71	0.93	0.14	0.24	0.93
№.12	C_{15}—C_{37}	C_{27}	2.28	0.52	0.81	0.90	0.90
№.13	C_{16}—C_{37}	C_{31}	3.70	0.58	0.54	0.57	0.94
№.14	C_{15}—C_{40}	C_{22}	0.87	1.12	0.25	0.55	1.92
№.16	C_{13}—C_{35}	C_{22}	0.92	1.00	0.50	0.87	1.78
№.17	C_{13}—C_{36}	C_{30}	0.63	0.58	0.19	1.85	10.13
№.18	C_{13}—C_{35}	C_{20}	0.39	0.78	0.21	1.13	6.21

金湖凹陷阜二段生油岩中，正构烷烃分布特征的两重性反映出沉积期间有机母质输入和沉积环境水介质条件的变化。

2. 类异戊二烯烷烃

姥鲛烷和植烷是常用的古环境标志物，强还原、高含盐环境的沉积中，常具有强烈的植烷优势；而在还原环境中，植烷丰度明显减弱，但仍可保持一定优势；在弱氧化-弱还原的沼泽环境中则常具有强烈的姥鲛烷优势（据Brooks等，1969；Powell和Mckirdy，1973）。

表8.2数据清楚表明，阜二段生油岩中，偶碳优势（OEP<1）与植烷优势（Pr/Ph≪1)关系密切。如具明显偶碳优势的5号和6号样中，植烷丰度是姥鲛烷丰度的10—20倍；而在具奇碳优势（OEP>1）的岩样中，植烷优势明显减弱（图8.1）。

图8.2和图8.3分别是阜二段生油岩中Ph/Pr和Ph/n-C_{18}与OEP的关系图。该图清楚地表明，随着OEP值的增大，Ph/Pr和Ph/n-C_{18}则趋于减小。而且，在OEP<1的样品中，Ph/Pr一般均大于6，Ph/n-C_{18}>1。这可能说明高丰度植烷的产生与特定的沉积环境有关。

众所周知，姥鲛烷和植烷通常主要是由叶绿素中的植醇侧链衍生来的。在还原环境中，植醇还原、加氢、脱水转化成植烷；而在弱氧化环境中大量产生姥鲛烷（据Welte和Waples，1973）。此外，古细菌也可能是类异戊二烯烷烃的重要生源，而且这些古

图8.1 生油岩中正构烷烃碳数分布图

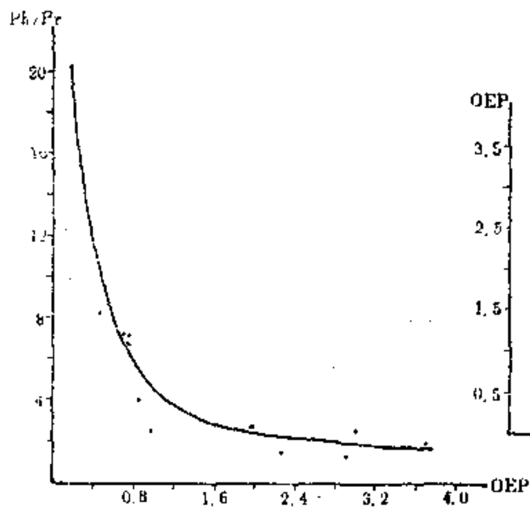


图8.2 Ph/Pr与OEP值关系图

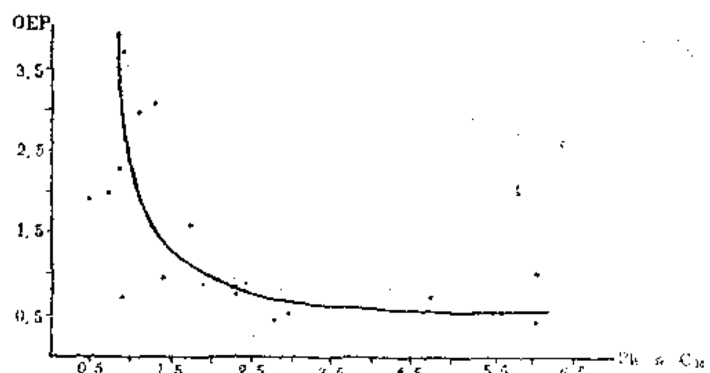


图8.3 Ph/n-C₁₈与OEP值关系图

细菌的繁衍常常与某些特殊的沉积环境相联系（据Hozen等,1979；Tomabene 等,1979 a、b；Anderson等，1977）。显然，高盐度水体中常见的植烷优势与嗜盐菌类脂物的贡献不无关系。

由此可以推测，尽管在某些时候陆源物质的输入是主要的（水体淡化，还原性变低），但从总体上看，阜二段属于良好还原环境中的沉积。异常强烈的植烷优势，伴随着正构烷烃偶碳优势，意味着沉积盆地中水体含盐度的质变，以及在这种极端环境下嗜盐性古细菌的高度繁衍。我国东部其它膏盐沉积中的高植烷优势和正构烷烃偶碳优势可能也与此有关。

3．β-胡萝卜烷

类胡萝卜素是生物体常见的色素组分，而在地质体中保留下来的则是其衍生物。据文献报道，这类化合物只发现于某些特定环境的沉积物中（据Hass和Douglas，1983）。β-胡萝卜烷是其中最常见的成员之一。在阜二段生油岩饱和烃馏份中，普遍检测到这一化合物（图8.4），并且在不同样品中，其含量变化甚大。这一现象可能也归因于样品的沉积环境差异。

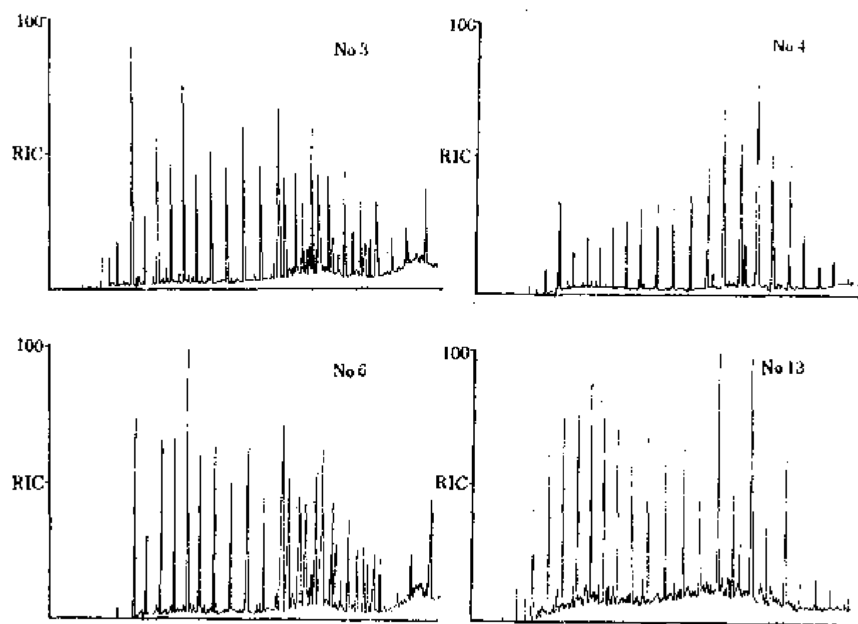


图8.4 不同生油岩中β-胡萝卜烷的分布图
图中黑色峰为β-胡萝卜烷

正如图8.4所示，在具有正构烷烃偶碳优势（OEP＜1）的生油岩中，β-胡萝卜烷丰度相当可观；而在具有显著奇碳优势（OEP＞1）的岩样中，这一化合物含量很低，显然是个次要成员。这可能反映出沉积环境的性质制约了β-胡萝卜烷的形成。强还原环境有利于类胡萝卜素的保存及其向β-胡萝卜烷的转化；而在弱还原-弱氧化环境中，类胡萝卜素易遭到降解破坏，不利于β-胡萝卜烷的形成。

4．高含量伽马蜡烷

高含量伽马蜡烷的出现往往与高盐度水体中沉积有关。因此，伽马蜡烷亦是一个指示沉积环境盐度的可靠标志物。

阜二段生油岩的饱和烃馏分中，普遍检测到伽马蜡烷。但是，在不同生油岩中，伽马蜡烷丰度差异甚大。图8.5是前述两类不同生油岩中，部分m/z 191质量色谱图。该图清楚地展示出伽马蜡烷和藿烷系列化合物的分布面貌。

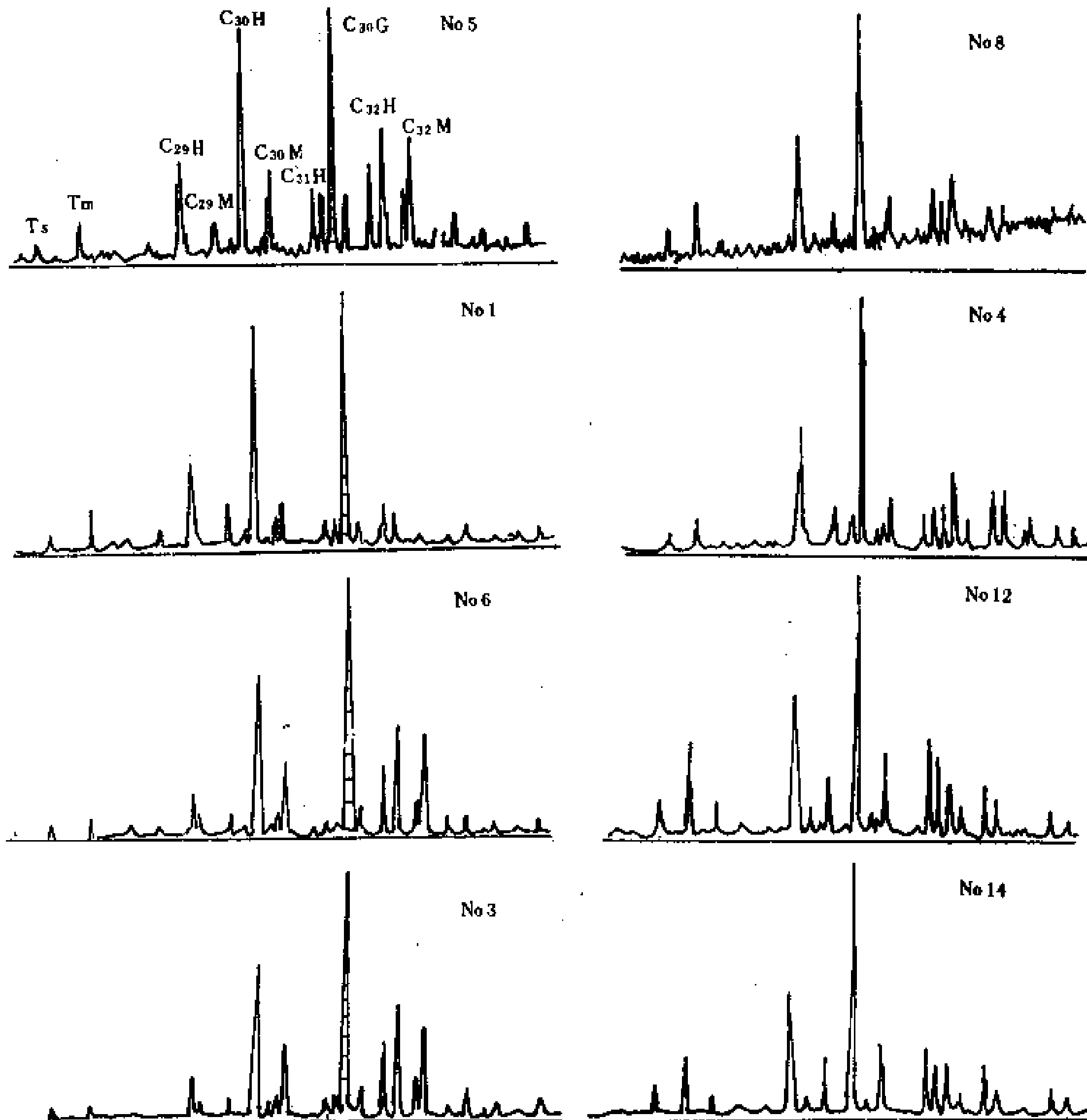


图8.5 生油岩中部分m/z 191质量色谱图

图中H—17α(H), 21β(H)-藿烷; M—17β(H), 21α(H)-莫烷; G—伽马蜡烷，即黑白相间峰

前文已经提及，阜二段生油岩可以分为两类：一类以正构烷烃偶碳优势为特征，在这类生油岩中，伽马蜡烷丰度亦很高，明显超过C_{30}藿烷的丰度；另一类则具有正构烷烃奇碳优势，但是伽马蜡烷含量甚低，显然较C_{30}藿烷低得多。不同生油岩中伽马蜡烷的这一分布模式也与OEP值及植烷优势的分布特征相吻合。

图8.6和图8.7则清楚地展示出，在正构烷烃偶碳优势明显，植烷优势强烈的生油岩中，伽马蜡烷丰度很高，伽马蜡烷/C_{30}藿烷+C_{30}莫烷值大于1；而在具正构烷烃奇碳优势，植烷优势相对较弱的生油岩中，伽马蜡烷丰度急剧下降，伽马蜡烷/C_{30}藿烷+

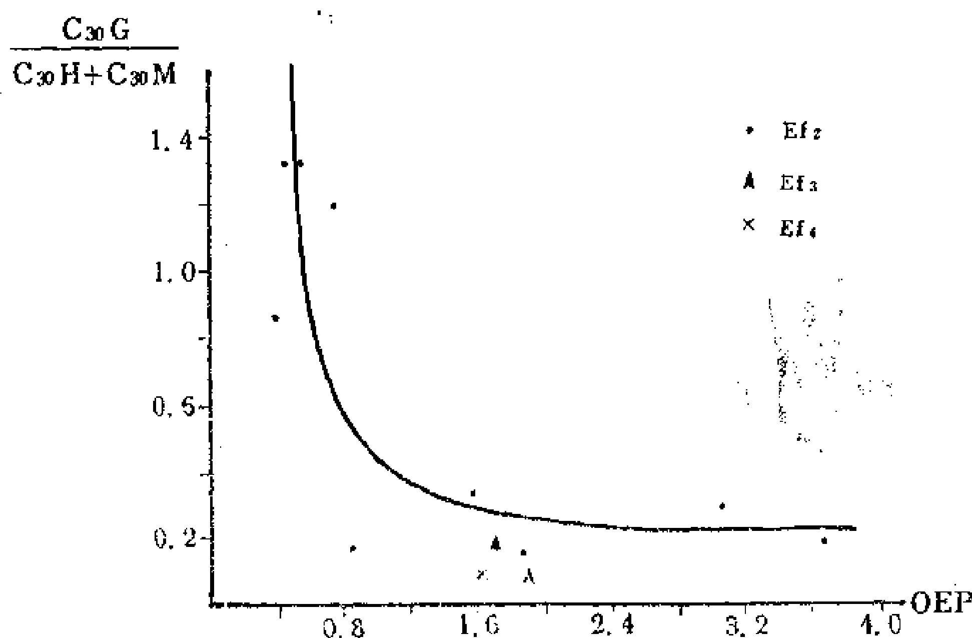


图8.6 $C_{30}G/C_{30}H+C_{30}M$与OEP间的关系图
G、H和M与图8.5一致

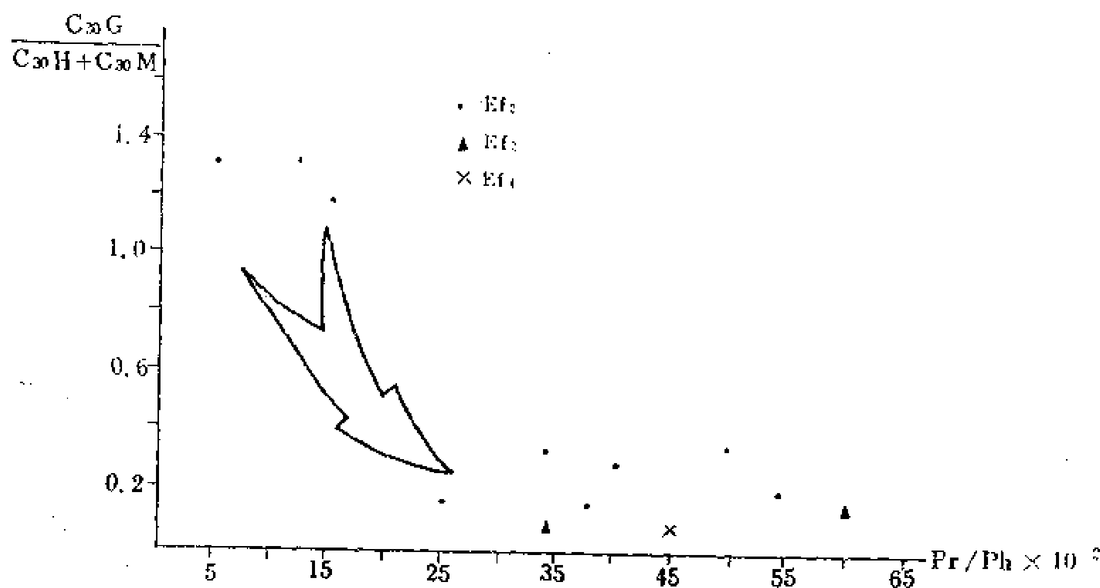


图8.7 $C_{30}G/C_{30}H+C_{30}M$与Pr/Ph间的关系图
G、H和M与图8.5一致

C_{30}莫烷值都小于0.4。而且伽马蜡烷/C_{30}藿烷＋C_{30}莫烷值与OEP值和Pr/Ph值间似乎存在某种负相关性，即OEP和Pr/Ph值越小，该比值越大，反之亦然。由此可见，伽马蜡烷丰度与正构烷烃偶碳优势和植烷优势间，应存在某种成因联系。

尽管目前对伽马蜡烷的成因还不甚清楚，但一般认为，它可能是由一种适宜在盐度偏高的环境中繁衍的原生动物成因前身物四膜虫醇演化来的。就目前已发表的文献资料来看，高丰度伽马蜡烷经常与盐湖环境密切相关。由此看来，苏北盆地金湖等凹陷阜二段

中具高丰度的伽马蜡烷的生油岩，也应是湖水咸化期的产物；而低丰度伽马蜡烷，则形成于湖水相对淡化时期。

值得注意的是，在具高丰度伽马蜡烷的生油岩中，藿烷系列亦呈现出一种特殊分布模式，即C_{32}升藿烷的丰度远超出C_{30}^{+}升藿烷，而且C_{32}升藿烷与升莫烷的总丰度也大于C_{30}藿烷与莫烷的丰度（图8.5中No3等）。这一异常现象可能与形成高丰度伽马蜡烷的沉积环境有某种联系。

5．脱羟基维生素E

脱羟基维生素E可能也是一个反映沉积环境水介质盐度的良好标志物。它常发现于演化程度较低的膏盐沉积中（据Sinninghe Damste等，1987）。

在阜二段某些生油岩的芳烃馏分中，笔者检测到了α-、β-、γ-和δ-型脱羟基维生素E系列标志物。它们仅出现于那些具正构烷烃偶碳优势、Pr/Ph≪1和伽马蜡烷丰度高的样品中，而且在芳烃馏分中占有相当大的含量；而在正构烷烃OEP>1的样品中，从未检测到这一系列标志物。这一分布规律与文献报道相吻合的。盛国英等（1987）认为，这一系列化合物是高盐环境沉积中的产物，强还原条件有利于维生素E的保存。

结　论

阜二段生油岩可以分为两类：一类具正构烷烃奇碳优势，具有陆源高等植物有机母质来源的特征；另一类具正构烷烃偶碳优势，它反映了特殊的湖水咸化期的沉积特征。

正构烷烃的偶碳优势、强烈植烷优势和高丰度伽马蜡烷与脱羟基维生素E可以作为高盐度环境沉积特征的可靠生物标志物组合特征。

金湖凹陷阜二段沉积期间，古湖盆沉积环境曾发生过明显变化。那些具正构烷烃偶碳优势，植烷优势强烈，伽马蜡烷和脱羟基维生素E丰度高的生油岩是湖水咸化期的产物；而那些具正构烷烃奇碳优势的生油岩则是湖水淡化期沉积的。

王培荣教授以及赵红、朱翠山等老师协助完成了饱和烃和芳烃的色谱质谱分析，谨此致谢。

参考文献

王志珍等，1988，石油与天然气地质，第2期，第140—146页。

李任伟等，1988，沉积学报，第四期，第108—109页。

Didyk B.M.et al., 1978, Nature, Vol.272, p.216—222.

Goossens H. et al., 1984, Nature, Vol.312, p.440—442.

Grimalt J. and Albaigse, J. 1987, Geochim. Cosmochim. Acta.Vol.51, p.1379—1384.

Mitsugu Nishimura and Baker E.W., 1986, Geochim.Cosmochim.Acta.Vol.50, p.299—305.

Z.S.Jiang and Fowler M.G., 1986, Org.Geochem., Vol.10, p.831—839.

Sinninghe Damste et al., 1987, Geochim. Cosmochim. Acta.Vol.51, p.2393—2400.

Watts C.D. et al., 1977, Adv. Org. Geochem. 1975, p.391—414.

9　秭归、当阳盆地固体沥青及其液态烃类的特征[①]

王　铁　冠

鄂西地区侏罗系陆相沉积盆地中，多处发现与硅化木、碳屑和煤线伴生的黑色固体沥青。长期以来，人们称之为“煤”、“沥青煤”或“石油沥青”。通过对秭归和当阳盆地固体沥青的野外调查与室内分析鉴定，根据其产状、分布、有机组成与结构，确认这些固体沥青属于腐殖成因液态烃类（即煤成油）的固体衍生物。

腐殖型煤沥青的研究表明，在煤化作用过程中确实可以生成油。腐殖型液态烃类是以高非烃与芳烃含量为特征的重质、粘稠流体。因此，不宜将所有的各种固体沥青都认为是腐泥型石油沥青，而有必要对已知的固体沥青加以成因分类。

引　言

鄂西秭归、当阳盆地陆相侏罗系中，多有黑色固体沥青产出。据我校师生调查，已发现出露点20处，纵向上分布于6个层位，主要集中于蓬莱镇组(表9.1)；平面上，多见于秭归盆地中部和东部，少数见于当阳盆地东部（图9.1）。区内侏罗系盛产煤，未见液态油苗，而位于这两个盆地之间的二、三叠系海相碳酸盐岩地层中，多处发现液体油苗及固体、半固体沥青。因此，对此区侏罗系固体沥青的成因，有人认为是含油率较高的“沥青煤”；也有人认为是石油演化变质的产物。

表9.1　侏罗系固体沥青的产层

产层层位				沥青出露点数目（处）	
系	群	组	代号	秭归盆地	当阳盆地
侏罗系	重庆群	蓬莱镇组	J_3^4	11	0
		上沙溪庙组	J_3^3	2	0
	自流井群	凉高山组	J_2^5	0	1
		大安寨组	J_2^4	2	0
		珍珠冲组	J_2^1	1	1
		香溪组	J_1	2	0
合计				18	2

① 参与工作的还有高振中、王培荣、谈俊雄、徐锡云、刘怀波、桂海梁、佟阿光等。

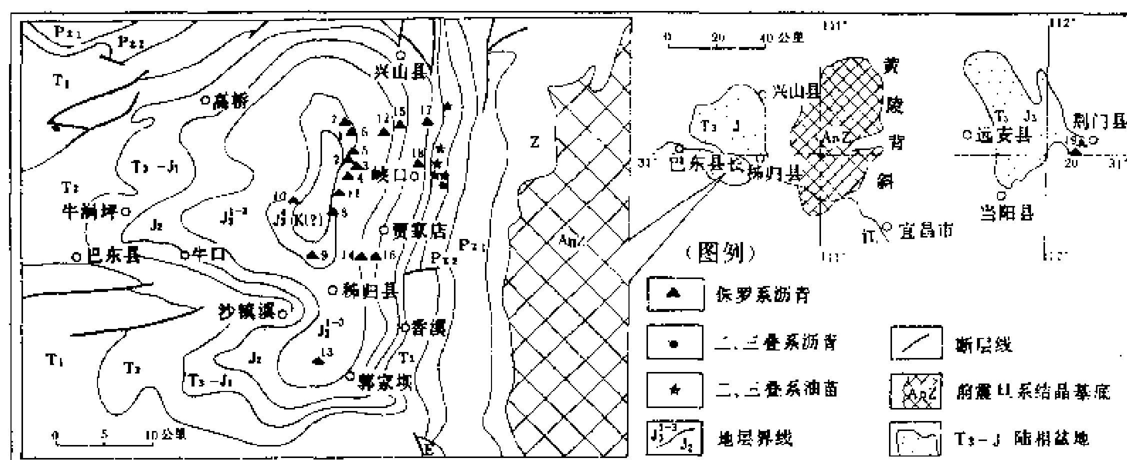


图9.1　鄂西秭归、当阳盆地侏罗系沥青产地分布图

沥青的物理性质

区内固体沥青均呈黑色，条痕以褐色为主，一般具沥青光泽，普遍见贝壳状，或贝壳—平坦状断口，莫氏硬度为2.5—3度，性脆，质轻。通常不污手或轻微污手。

沥青大多易燃，或很易燃。燃烧时，具黄色火焰和沥青臭味。点燃后，表面可产生小油珠，局部熔融变软，并见油浸、鼓泡等现象。燃烧后，残留炭黑粉末或白色灰粉。

沥青碎块，均不易溶于氯仿，但沥青粉末则有不同程度的可溶性。很易燃的沥青（如17号沥青），具较高的可溶性，其粉末被氯仿浸泡48小时后，溶液呈棕黄色。一般易燃的沥青，氯仿溶液呈不同程度的黄色。不可燃的4、12号沥青，则难溶于氯仿，其溶液无色。沥青的氯仿溶液，具有不同强度的蓝白色荧光显示。根据上述宏观特征，这些样品无疑应归属于“沥青”，而不是煤。

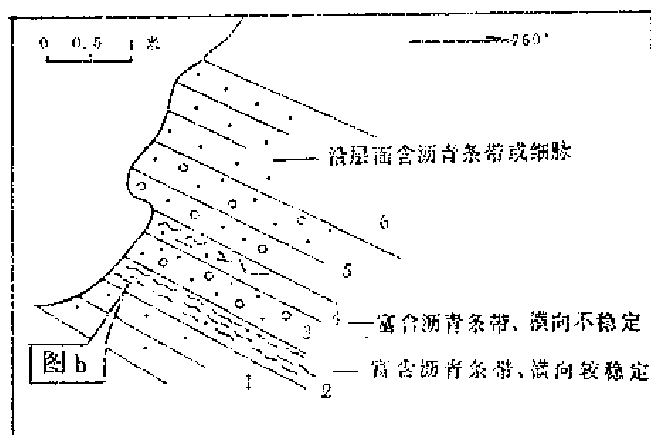
沥青的产状特征

区内固体沥青大多产于砂岩中，个别产于泥岩和碳质页岩内，常呈条带状、页片状、透镜状或脉状出现，厚度大都小于5cm，个别可达6.5cm。沥青大致顺层分布，也有呈波状或斜交层理的（图9.2），仅有少数细脉穿切层理。

蓬莱镇组所发现的11个沥青点，全部产于秭归盆地蓬二段底部的砂岩中，常与植物碳化碎片、碳屑、硅化木共生或伴生。在同一层位上，还产有“鸡窝状”煤。有时沥青、碳屑、煤屑混杂产出，肉眼难以区分。香溪组砂岩裂隙中，也发现斜切层理的沥青脉，但沥青脉却只见于砂岩夹有煤线的部位。

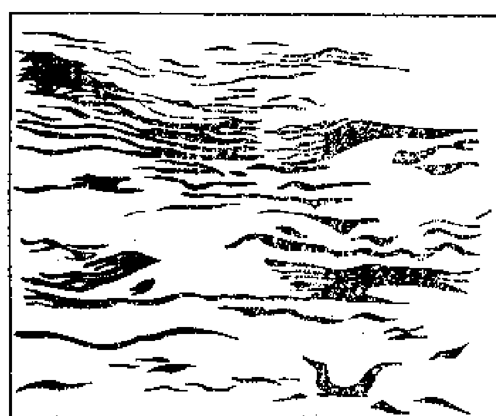
产于泥岩中的沥青仅有三处：秭归盆地珍珠冲组碳质页岩中，发现沥青与植物化石、碳化木、细煤线伴生；大安寨组暗色泥岩中，夹有沥青条带；当阳盆地凉高山组深灰色泥岩中，也发现平行层理的沥青薄膜和页片。

总之，多数固体沥青的产状特征，均表现出它与产地同层位的煤，以及作为成煤母质的高等木本植物，在产状上密切相关。

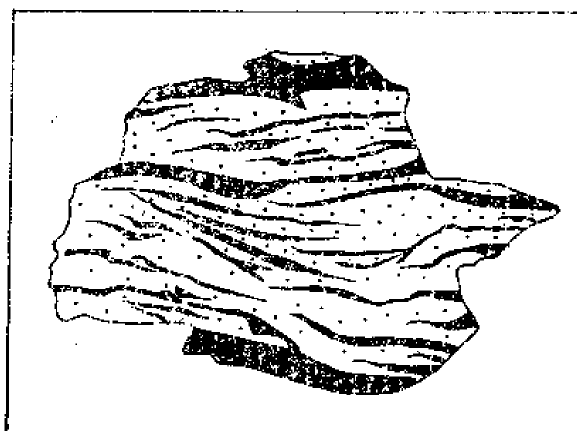


(a) 沥青产层、岩性与产状

1. 灰白色块状粗砾石英砂岩
2. 浅灰色中砾石英砂岩，含沥青条带
3. 浅灰色砾状砂岩
4. 浅灰色石英砂岩，富含沥青条带，并见碳屑及碳化植物碎片
5. 浅灰色砾状粗砂岩
6. 浅灰色中—粗粒砂岩，沿层面分布极薄的沥青细脉



(b) 沥青在产层中的产状(1：5)



(c) 手标本上的沥青条带(1：1)

图9.2　秭归盆地蓬莱镇组二段底部砂岩中，呈顺层波状条带或细脉产出的1号沥青点

腐泥型成因观点的矛盾

由于生油的原始母质主要为腐泥型和腐泥-腐植型沉积，往往把所有的固体沥青作为油苗的一种类型，强调其腐泥型成因，因而忽视腐植型固体沥青（特别是高等木本植物作为原始母质的亲缘于煤的沥青）的存在。事实上用腐泥型石油沥青的成因观点，无法阐明秭归、当阳盆地侏罗系固体沥青的成因。无论从自生腐泥型沥青的角度（沥青物质来自侏罗纪暗色泥岩生油层），还是从它生腐泥型沥青的观点（二、三叠纪碳酸盐岩中生成的石油，运移进入侏罗系形成沥青），都与该区的地质事实，存在着下列矛盾：

(1) 沥青的层位分布，与侏罗系产层的岩相特征、生油地化指标不一致。秭归盆地内具有较深湖相暗色泥岩的大安寨组及具有湖沼—河流相暗色泥岩的香溪组中仅仅各发现2处沥青，而在不具暗色泥岩的蓬莱镇组杂色砂岩中，竟发现11处沥青之多(表9.2)。

(2) 沥青的平面分布，与侏罗系产层的岩相分带、生油地化指标横向变化不一致。秭归盆地西部侏罗系暗色泥岩比东部厚，其沉积中心偏处盆地西侧。然而，地层生油地化指标，却东部高于西部（表9.3）。沥青的产地分布，也多见于盆地中部和东部，西部则未见沥青（图9.1）。

(3) 侏罗系暗色泥岩生油指标明显偏低。如果与已经产油的四川盆地相当层位比

表9.2　秭归盆地侏罗系沥青产层暗色泥岩生油地化指标与沥青分布

地层	岩性	岩相	含化石类型与丰度	泥岩颜色	生油岩厚度(m)	还原硫(%) S^{2-}	有机碳(%) C	氯仿抽提物(%) A	A/C	沥青族组分(%) 饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	发现固体沥青数目(处)
					最厚—最薄 / 平均厚度	最大值—最小值 / 平均值 / (样品数)								
蓬莱镇组(J_3^4)	砂岩与泥岩互层，偶夹煤线、鸡窝状煤	河流—浅湖相	仅见少量植物炭化碎片	红棕、紫红、暗紫	0	—	—	—	—	—	—	—	—	11
大安寨组(J_2^4)	砂岩与泥岩、页岩互层	较深湖—浅湖相	富含瓣鳃类化石，夹数层介壳灰岩薄层、条带	深灰、灰色为主	174.8—17.7 / 60.4	0.06—0 / 0.024 (13)	0.36—0 / 0.22 (13)	0.0067—0.0003 / 0.0022 (13)	0.0101	7.92	2.23	86.88	2.97	2
东岳庙组(J_2^2)—珍珠冲组(J_2^1)	泥岩与粉—细砂岩互层	浅湖相	含瓣鳃类化石，夹少量介壳灰岩透镜体与条带	蓝灰、灰绿、紫红色	157.1—28.4 / 87.1	0.03 / 0.03 (3)	0.01 / 0.01 (3)	0.00063—0 / 0.0003 (3)	0.009	—	—	—	—	1
香溪组(J_1)	页岩、碳质页岩与砂岩互层、夹煤层、煤线	湖沼—河流沼泽相	富含植物化石，含瓣鳃类化石	黑、深灰色	164.5—66.9 / 107.7	0.12—0.01 / 0.04 (8)	0.82—0.10 / 0.44 (7)	0.0460—0.00043 / 0.0106	0.033	17.19	10.17	37.95	34.25	2

表9.3　秭归盆地侏罗系暗色泥岩厚度及其生油指标的横向变化

地层	地化指标 \ 剖面部位		西部(牛洞坪剖面)	西北部(高桥剖面)	东部(贾家店剖面)
大安寨组(J_2^4)	暗色泥岩厚度(m)		174.8	65.5	45.6
	有机碳(%) C	最大值—最小值 / 平均值 / (样品数)	—	0.32—0.05 / 0.18 (8)	0.36—0.09 / 0.25 (4)
	还原硫(%) S^{2-}		—	0.05—0 / 0.01 (9)	0.06—0.01 / 0.04 (4)
	氯仿抽提物(%) A		—	0.0027—0.0003 / 0.0017 (9)	0.00675—0.00075 / 0.00258 (4)

续表9.3

地层	剖面部位 / 地化指标		西部（牛洞坪剖面）	西北部（高桥剖面）	东部（贾家店剖面）
香溪组（J_1）	暗色泥岩厚度（m）		114.7	68.8	77.7
	有机碳（%）C	最大值—最小值 / 平均值 （样品数）	—	0.68—0.37 / 0.47 (4)	0.82—0.10 / 0.42 (3)
	还原硫（%）S^{2-}		-	0.04—0.01 / 0.03 (4)	0.12—0.02 / 0.06 (4)
	氯仿抽提物(%) A		0.00069—0.00031 / 0.00047 (4)	0.0066—0.0007 / 0.0030 (4)	0.0460—0.00043 / 0.0184 (3)

表9.4 四川盆地侏罗系生油地化的指标

地层	还原硫（%）	有机碳（%）	氯仿抽提物（%）
大安寨组（J_2^4）	—	0.879 (16)	0.0543 (4)
“香溪群”（T_3—J_1）	0.054—0.186	1.113 (74)	0.0545 (4)

注：表中括弧中的数字为分析样品数；“香溪群”包括了香溪组（J_1）和沙镇溪组（T_3）。

表9.5 四川盆地“香溪群”生油岩评价标准

生油级别	还原硫（%）	有机碳（%）	氯仿抽提物（%）
有利区	>0.1	>1.5	>0.05*
次有利区	0.05—0.1	1—1.5	>0.05*
不利区	<0.05	<1	<0.05*

注：有*者系我国陆相盆地生油岩参考标准。

较，秭归盆地侏罗系，基本上相当于“不利”生油的级别（表9.4、表9.5）。

尽管四川盆地“香溪群”，具有比秭归盆地侏罗系高得多的生油地化指标，但是，据有关单位研究，仍认为“香溪群”产的原油，并非侏罗系自生，而来源于三叠系。由此看来，秭归盆地侏罗系沥青，与同层位的暗色泥岩，未必具有内在联系。

(4) 缺乏油气大规模穿层运移的通道和证据。秭归盆地固体沥青，大量集中于蓬莱镇组。如果沥青物质也来源于下伏二、三叠系的话，那么，何以深部石油竟然可以穿过厚达4000米的侏罗系，沿途却无穿层运移痕迹，而唯独富集于蓬莱镇组砂岩之中呢？况且蓬莱镇组沥青均见于盆地中部，这里极少发现断层，找不到石油运移的任何通道。

由此看来，侏罗系沥青与二、三叠系油苗，无所谓成因联系。

腐植型成因的证据

秭归和当阳盆地沥青的显微镜下观察，发现了有关其原始母质类型和演化经历的重要线索，对沥青成因的认识，提供了确切的依据。

在蓬莱镇组（9号）沥青的薄片中，见到高等植物细胞组织的碎屑，沥青化的褐色有机质组成细胞壁，细胞核内部则被碳酸盐矿物所交代。该处沥青宏观产状上，也发现沥青与硅化木共生（或伴生）。由此可见，沥青的原始母质，应属高等植物。沥青的围岩中，镜下常见细分散状黄铁矿显微团块，也指示在古植物组织沥青化过程中，保持着还原条件，从而利于腐植型母质中的部分物质向烃类方向转化。

凉高山组（19号）沥青，镜下也发现似粗木质纤维的结构，并有硅化迹象，推断属原生的沥青化硅化木，也表明沥青与高等植物的成因联系。

用蓬莱镇组（1号）和香溪组（17号）的沥青进行孢粉分析，分离出大量有机质残体。这些有机质残体，显然属于高等植物的稳定组分的残体。在蓬莱镇组（1号）沥青内还发现四个保存完好的孢粉分子：

(1) 苏铁属（*Cycas*）；

(2) 具不发达气囊的松柏目（Coniferales）；

(3) 密穗蕨（*Aneimia*）；

(4) 短叶杉属（*Brachyphyllum*）。

据上述孢粉分子判断，沥青形成于中生代中—晚期。孢粉的地质年代，与沥青产层时代是一致的。因此，可作为侏罗系沥青自生自储成因的一个重要旁证。

此外，镜下还发现沥青具有次生流动运转的确证。如同野外沥青产状特征（图9.2b、c）一样，沥青显微产状也呈脉状，脉厚自小于0.1mm至数毫米不等。显微沥青脉也有分叉与合并现象。这正是沥青物质曾经呈液态沿岩石缝隙渗滤流动运移的明显标志。由此证明，秭归、当阳盆地腐植型沥青的演化过程中，确实经历过液态烃类的运移阶段，固体沥青正是液态烃类的衍生物。

有机组成与结构对比①

秭归、四川盆地侏罗系油苗、原油的红外谱图上，直链碳键和甲基、次甲基的吸收峰最为特征，芳烃结构的吸收峰较弱，芳核上初级氢原子的分布，显示具有高取代特征，而标志各种含氧基团的吸收峰则很微弱（图9.3）。

煤的红外谱图，则以芳烃结构吸收峰最明显，芳烃上初级氢原子显示低取代特征，直链碳键的吸收峰很不明显，而各种含氧基团吸收峰明显，特别是1080—1340cm^{-1}波段出现宽阔而强的连续峰（图9.3）。

侏罗系暗色泥岩抽提物的红外谱图特征变化很大，与油苗、原油谱图也有差别，特别是含氧基团吸收峰明显，表现生油条件较差（图9.4、图9.5）。

① 本文引用的红外谱图，均系地质部石油地质综合大队分析。

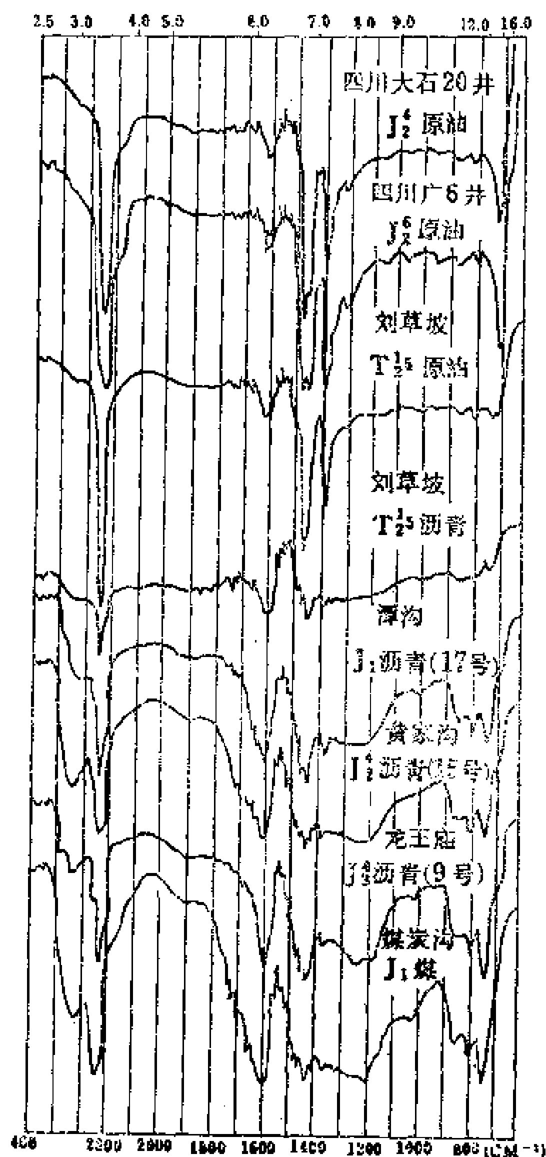


图9.3 秭归盆地原油与煤、沥青的氯仿抽提物红外谱图

（图之上部附有四川原油谱图以作对比）

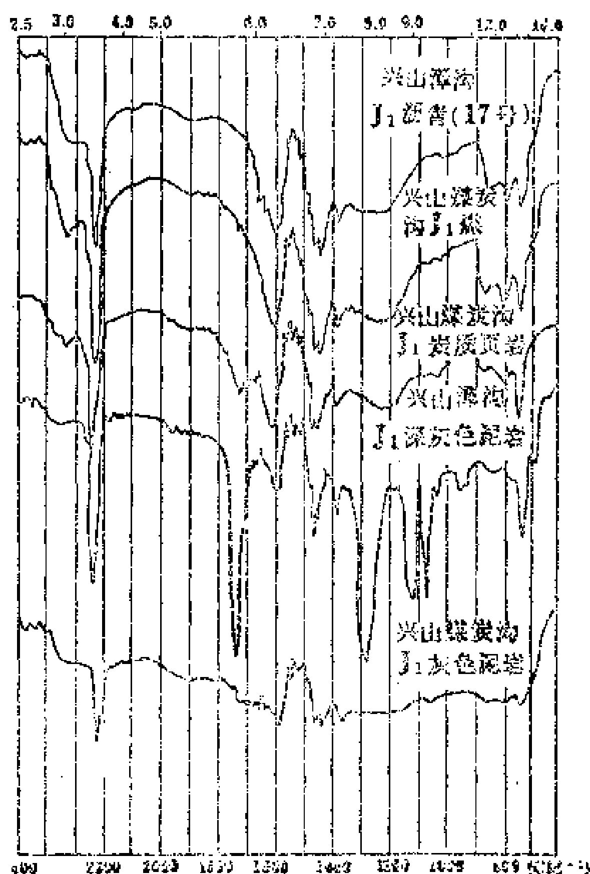


图9.4 秭归盆地香溪组沥青、煤、碳质页岩、暗色泥岩氯仿抽提物红外谱图

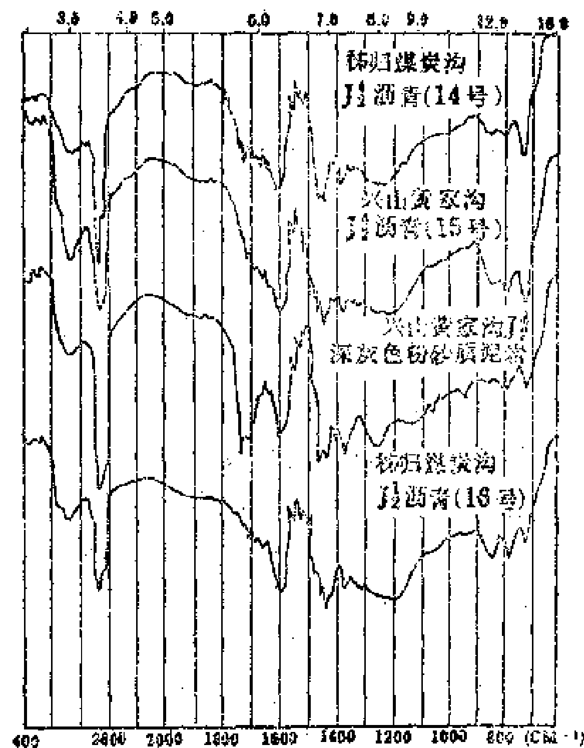


图9.5 秭归盆地自流井群沥青与暗色泥岩氯仿抽提物红外谱图

侏罗系固体沥青红外谱图，与上列谱图对比，明显地相似于煤的红外谱图特征，而有别于油苗和暗色泥岩。从而表现出秭归盆地侏罗系沥青与煤具有明显的亲缘关系。

但是，秭归盆地东缘三叠纪海相碳酸盐岩地层中，与液体油苗伴生的固体沥青，例如图9.3中，兴山刘草坡三叠系（T_2^15）沥青，却保留了原油的若干重要的红外谱图特征，表明其与三叠系原油是同源的，成为秭归盆地腐泥型石油沥青的代表。

柱色层分析表明，秭归盆地腐植型沥青的族组分，具有“一高四低”的特征，即非烃含量高、总烃含量低、饱和烃含量低、饱芳比（饱和烃含量/芳烃含量）低和沥青比（沥青质含量/非烃含量）低（表9.6）。

表9.6　秭归盆地暗色泥岩、煤、沥青、原油的族组分特征对比

层位	样品	样品数	族组分(%)				总烃(%)	总烃/非+沥	饱/芳	沥/非	非烃+沥青质(%)
			饱和烃	芳烃	非烃	沥青质					
J	暗色泥岩	3	5-20	<10	35-90	1-35	10-30	<0.5	>1	<或=1	70-90
	煤	3	<5	10-20	25-35	40-60	15-25	<0.5	<1	>1	75-85
	腐植型沥青	11	<10	10-35	30-60	20-40	<30	<0.5	<1	<或=1	65-85
	演化较高的腐植型沥青	2	<5	<10	25-85	10-70	<10	<0.1	<0.5	不稳定	90-95
$T_2^15-T_3^1$	腐泥型沥青	1	20.15	18.82	24.43	26.43	38.97	0.64	1.07	0.76	61.03
	原油	3	>10	5-25	25-40	0-35	>30	>0.5	>1	<1	<40

在族组分三角图上（图9.6），原油、腐泥型沥青、良好的生油岩抽提物，因饱和烃含量相对较高，均分布于三角图中部和左侧。秭归盆地侏罗系腐植型沥青与煤、碳质页岩，以及贵州二叠系腐植型沥青，则因非烃+芳烃含量较高，饱和烃含量偏低，而分布于三角图的右侧。因而，两种不同成因类型的沥青，在三角图上得到较好的区分。但是，在典型的腐植型沥青与腐泥型沥青之间，并没有截然的界限，二者在三角图上呈连续过渡关系。

有机质变质程度

为确定侏罗系腐植型沥青的有机质变质程度，对秭归盆地固体沥青进行了有机差热分析和沥青反射率测定。

腐植型沥青的DTA曲线，既不同于一般公认的三峰型的原油曲线，也不同于单峰型的煤曲线，而显示典型的沥青型曲线特征，即一般呈双峰型，以后峰为主峰，主峰温度520—575℃，峰温差65—165℃。其沥青反射率R_a值，一般为6.30—6.89%，个别达8.08—8.55%（表9.7）。若以DTA曲线后峰峰温和沥青反射率R_a值，作为划分有机变质程度的标志，参照国内有关单位提出的标准（表9.8），则秭归盆地侏罗系沥青，均属低变质阶段产物，从而也证明这些沥青并非石油变质的产物。

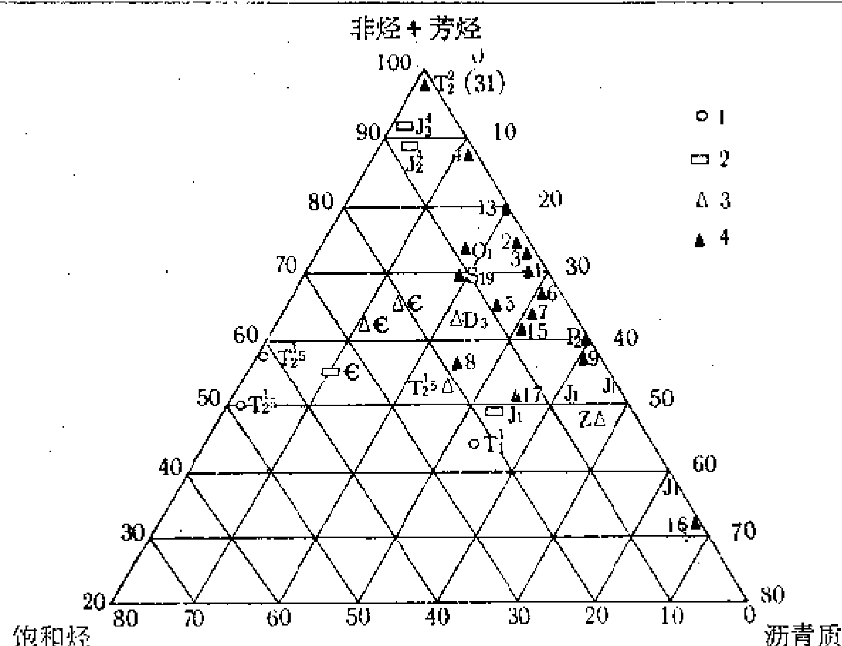


图9.6 秭归盆池及其它地区沥青、煤、原油、暗色泥岩氯仿抽提物族组分三角图

图例：1—原油、油苗；2—暗色泥岩；3—腐泥型固体沥青；4—腐殖型固体沥青；5—煤、碳质页岩

样号：1—17为秭归盆地侏罗系沥青；19为当阳盆地侏罗系沥青；S为浙江康山沥青；P_2, D_3, O_1 为贵州沥青；€为四川矿山梁沥青与生油岩

表9.7 秭归盆地腐植型沥青的DTA曲线特征及沥青反射率数据

沥青点编号	层位	DTA曲线特征*		沥青反射率R_a(%)	
		热谱描述	峰温差℃	江汉油田测定	贵阳地化所测定
1	J_3^4 2	400—$\widehat{530}$℃	130	6.85	6.89
		332—$\widehat{409}$—543℃	77, 134		
2	J_3^4 2	$\widehat{418}$—560℃	132	6.64	6.64
5	J_3^4 2	$\widehat{413}$—478℃	65	6.65	6.70
6	J_3^4 2	$\widehat{367}$—520℃	153	—	—
7	J_3^4 2	$\widehat{400}$—532℃	132	8.55	8.50
8	J_3^4 2	355—$\widehat{460}$—544℃	105, 85	6.60	6.30
9	J_3^4 2	418—575℃	157	—	8.08
10	J_3^4 2	370—535℃	165	6.9	6.81
17	J_1	372—432—530℃	158, 98	—	—

注：有*者为五七油田研究院分析；热谱描述中带"∧"者系主峰标志。

表9.8　有机质变质程度分级标准

单位 / 标志 / 有机变质程度	贵阳地化所		贵州第八普查大队		油气状态
	差热后峰峰温	沥青反射率 R_a	差热后峰峰温	沥青反射率	
低	<606℃	<11.45	<630℃	<12	油苗富集
中	606—630℃	11.45—14	630—675℃	12—17	油苗、沥青气苗共存
高	>630℃	>14	>675℃	>17	沥青为主，产天然气

包括今香溪组（J_1）和沙镇溪组（T_3）的秭归盆地中的“香溪群”煤质分析数据（表9.9），表明除盆地西南部一带煤变质程度较高外，其余地区（主要是东部）煤定

表9.9　秭归盆地“香溪群”煤质分析数据

序号	构造部位	取样地点	层位	挥发分 V^r%	定碳比 $C^f=100-V^r$	煤工业牌号	有机变质程度	备注
1	西南缘	秭归县牛口	$T_3—J_1$	3.2	96.8	无烟煤	高变质	
2		秭归县泄滩		9.2	90.8	无烟煤		
3		秭归县沙镇溪		11.6		贫　煤	中变质	3个样
4	南部	秭归县郭家坝		39.3	60.7	气　煤	低变质	3个样
5		秭归县王家岭		33.1	66.9	肥　煤		4个样
6	东部	秭归县香溪		45.6	54.4	气　煤		4个样
7		秭归县贾家店		43.4	56.6	气　煤		5个样
8		兴山县峡口		35.5	64.5	—		16个样
9		兴山县峡口		43.1	56.9	—		1个样
10		兴山县耿家河		32.4	67.6	—		

碳比仅有54.4—67.64%，工业牌号为气煤—肥煤。由此表明，盆地内部腐植型沥青与煤，具有大体相当的变质程度，表明二者具有相似的热变史。

无论按照“定碳比理论”，还是油气变质程度的现代概念，象秭归盆地这样固体沥青广布的低变质地区，应当具有众多的油苗。事实上，秭归盆地侏罗系中，仅富集沥青，而不见油苗。这正好说明，不同类型的原始母质，在演化过程中，将会形成或保存不同

的天然有机产物。腐植型原始母质演化过程中，主要形成煤、腐植型沥青等固态产物，很少生成与保存液态烃类。因此，即使处于低变质阶段，也仅见固体沥青，不见液态烃类（石油）。

演 化 的 趋 势

沥青的有机组成，随演化变质程度不同而异。图9.6所示的各种沥青，具有不同的成因类型和演化程度，研究其族组分变化规律，有助于认识沥青的演化趋势，推测其原始烃类的组成特征。

腐泥型与腐植型沥青的演化趋势，在图9.7中得到一定程度的反映。图中用粗虚线

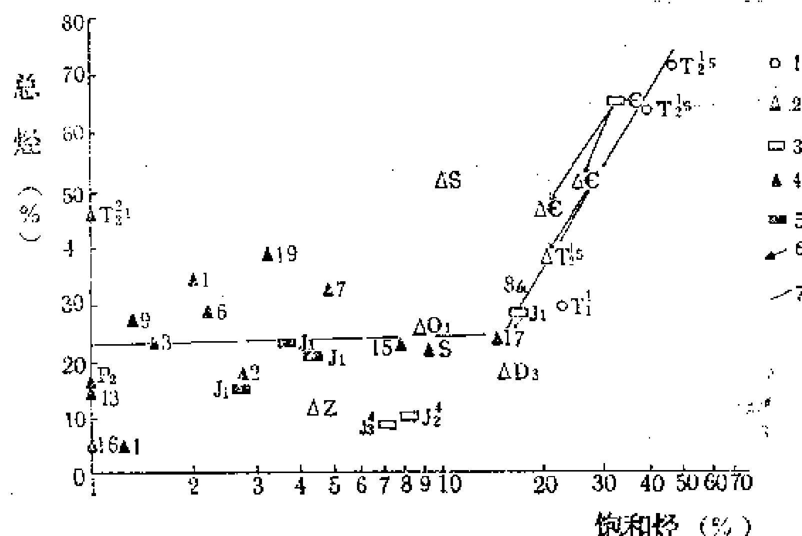


图9.7　原油与沥青、暗色泥岩、煤氯仿抽提物的总烃—饱和烃含量相关图

图例：1—原油；2—腐泥型沥青；3—暗色泥岩；4—腐植型沥青；5—煤、炭质页岩；6—腐泥型沥青演化方向；7—统计曲线；

样号：1—17为秭归盆地侏罗系沥青；19为当阳盆地侏罗系沥青

表示各种沥青有机组成中，总烃与饱和烃含量的相关曲线。显然，这是一条折线，其转折点大致靠近17号沥青。折线右段，代表腐泥型沥青，总烃与饱和烃含量呈线性相关，意味着石油沥青演化过程，即烃类遭受破坏的过程，随着总烃含量递降，饱和烃含量明显减少。特别是已知秭归盆地刘草坡三叠系（$T_2^1$5）原油和沥青同源，后者由前者衍化而来。四川矿山梁寒武系沥青脉的油源，也来自该系的黑色页岩。图中标志上述沥青演化方向的箭头，也恰好与相关曲线右段一致。折线左段，代表腐植型沥青，呈缓斜的直线，实际上反映其总烃与饱和烃的相关关系不明显，或者意味着沥青的总烃含量低于一定限度后，饱和烃的含量及其变化已微不足道了。这条相关曲线表明，就石油沥青与煤沥青的演化而言，饱和烃在总烃中所占的比率，是具有不同意义的。而处于相关曲线转折端的的香溪组17号沥青，与其产地，层位相同的早侏罗世暗色泥岩，看来具有成因联系，正如连接其间的小箭头所示，其演化趋势完全同于腐泥型沥青演化的总趋势，沥青有机组成、物性性质，兼具有腐泥型和腐植型沥青的特点。考虑到17号沥青同时还具有腐植型原始母质的可靠证据。因此，确定其属于腐植—腐泥型沥青。

在总烃-芳烃相关图（图9.8）上，腐泥型与腐植型沥青，也得到明显的区分。前者

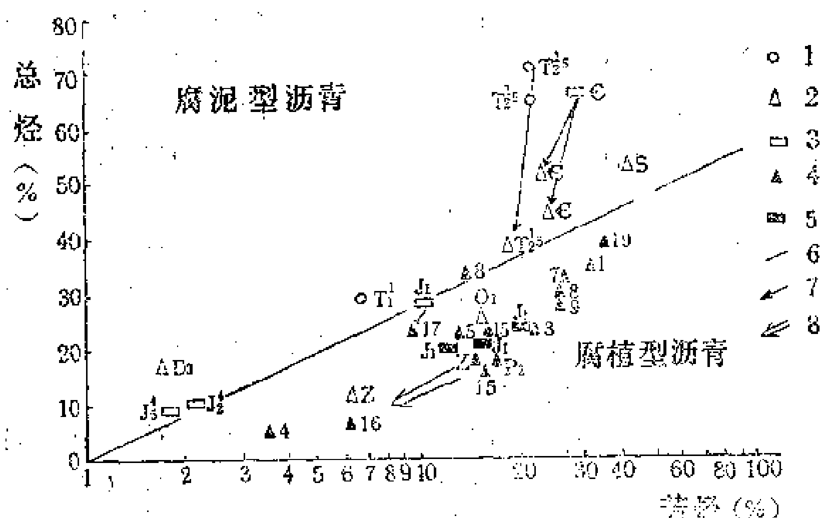


图9.8　原油与沥青、暗色泥岩、煤氯仿抽提物的总烃—芳烃含量相关图

图例：1—原油；2—腐泥型沥青；3—暗色泥岩；4—腐植型沥青；5—煤、炭质页岩；6—成因类型分界线；7—腐泥型沥青演化方向；8—腐植型沥青演化方向

样号：1—17为秭归盆地侏罗系沥青；19为当阳盆地侏罗系沥青

普遍具有较高的总烃含量。腐泥型沥青演化中，随总烃含量下降，芳烃含量递减的速率较低。而从一般腐植型沥青，在演化程度较高的4、16号沥青，总烃下降不多，芳烃含量则显著下降，而其相应的饱和烃含量却变化不大。

若循此演化趋势逆推，则生成石油沥青的原油族组成，具较高的总烃含量，且其中以饱和烃为主。而演化为腐植型固体沥青的原始物质，则以总烃含量偏低，而其中又以芳烃含量较高。若考虑到图9.6中，腐植型煤沥青的"一高四低"的组成特点，则可确定：形成秭归、当阳盆地侏罗系固体沥青的原始液态烃类，可能还含有较多的非烃衍生物。这种以富含非烃、芳烃为特征的腐植型烃类，其性质上可能是一种重质粘稠的流体。或许这就是秭归、当阳盆地侏罗系固体沥青具有顺层分布产状特征，不能大量穿层运移，产地分布众多的内在原因。

结　语

通过对鄂西秭归、当阳盆地固体沥青的研究，取得如下认识：

（1）从成因、化学组成和物理性质来看，"沥青"的广义概念，应该指石油和煤之间的天然固态有机衍生物的物质系列。并非所有的固体沥青都与腐泥型生油层相联系。

（2）一般认为，腐泥型与腐植型的原始母质是具有显著差别的。富含脂类、蛋白质的低等动、植物，是腐泥型的生油母质。而高等植物中的木质素、纤维素等，则为腐植型的成煤母质。但是，生油和成煤的原始母质及演化过程之间，并无截然的界线，成煤过程中，也可能伴随有"生油"过程。例如，秭归、当阳盆地的固体沥青，即是由腐植型成因煤成油的固体衍生物。

（3）对秭归盆地侏罗系固体沥青有机组成的研究表明，腐植型液态烃类及其衍生物，具有高非烃、高芳烃、低饱和烃的族组成特点，而不同于通常以总烃（特别是饱和烃）为主的普通原油。这种物质组成上的差别，可能体现了原始母质的特征。

（4）据秭归、当阳盆地沥青族组成与产状特征推断，腐植型液态烃类的物性，可能是重质粘稠的流体，难于长距离穿层运移。

（5）考虑到腐植型原始母质中，一般脂类、蛋白质含量偏低的事实，其产生液态烃类的潜力，显然不如腐泥型原始母质。因此，秭归、当阳盆地煤系地层的固体沥青，具有产层多、产地多，每一产地的沥青脉和条带数量多，但是脉或带的厚度薄，延伸短，横向变化大等特点，这些特点将影响对这种类型沥青的评价。

（6）实际工作中，不宜将所有的固体沥青，都当作“油苗”，视为腐泥型的石油沥青。而有必要对所发现的沥青，从成因类型上加以区分。这样，对沥青的地质意义，才能作出正确的评价。

参考文献

林茂福等，1976，地球化学，第3期。

傅家谟、史继扬，1977，地球化学，第2期。

Lebkuchner, R.F., 1972, A.A.P.G., p.1939—1964.

10　广西百色盆地州景矿第三系褐煤有机地球化学与煤岩学研究①

Ⅰ．渗出沥青体的产状及意义

赵师庆　钟宁宁　熊　波

B. R. T. Simoneit　王铁冠

在州景褐煤中发现了次生显微组分渗出沥青体的四种类型。根据煤岩学研究和有机地球化学资料分析，这些渗出沥青体主要来源于不同类型的树脂体。渗出沥青体的荧光特征及褐煤中生物标志物的分布提供了褐煤中未成熟油气生成、成熟和运移的确切证据。

引　言

作为一种次生显微组分或者“运移树脂体”，渗出沥青体早已为人所知。据Lapo（1979）引证，Ergolskaya可能是第一个描述过似渗出沥青体物质的学者。早在1937年，他把这种次生显微组分命名为“不透明物质”（Opaguoides）。1963年Jonhs和Murchison报道了烟煤中的“树脂体”运移入裂隙之中。随后，Murchison（1976）进一步指出烟煤中的这种“树脂体”是次生成因的，是在达到高挥发分烟煤演化阶段前，从包括藻类体、树脂体、孢子体在内的其它类脂的显微组分中排驱和运移出来的。Teichmüller 1974年把它从树脂体区别开来，命名为一种新的显微组分——渗出沥青体（exsudatinite），认为它是次生的类石油物质。渗出沥青体的荧光色及荧光强度变化很大，在大多数情况下发较弱的橙色和褐色荧光。它是亚烟煤和高挥发分烟煤阶段的煤化作用过程中，某些稳定组分渗出作用所产生的，并充填于裂隙、裂缝、解理和各种孔腔，或者沿层面呈串珠状出现（Teichmüller 1974，1982）。但是，Shibaoka（1978a、b）研究了不同国家的四个褐煤样品，却发现了从树脂体中渗出的渗出沥青体充填了褐煤的裂隙和其它孔腔，具有与树脂体相同或略暗的黄色荧光或绿黄色荧光。于是他认为渗出沥青体在煤中实际出现的煤级范围较先前想象的要宽得多。而且据Mukhopadhyay和Gormly（1984）的研究进一步证实，渗出沥青体可以产生在成熟作用的相当早期阶段（甚至低于0.3%R_m）。本文的研究支持了这一观点。

然而，到目前为止，对于渗出沥青体的成烃指示意义仍然是国内外煤岩学工作者热衷讨论的问题。Teichmüller(1974)认为，渗出沥青体的形成明显与石油的生成密切相

①本课题研究成果分Ⅰ、Ⅱ两篇论文阐述。

关，即与煤中稳定组分的“第一次煤化作用跃变”以及源岩中石油的生成相一致。因此，渗出沥青体的出现是石油型物质原地生成的证据。与此相反，Shibaoka（1978a、b）认为渗出沥青体的产出不一定指示烃类的生成。假如是产于褐煤中，它的存在不能作为沉积物中石油生成的指示计，因为这时候沉积物中分散有机质对于生油来说肯定是不成熟的。可是，在Shibaoka研究的同时和以及之后，Snowdon（1978、1980）却证明了树脂体是未成熟石油的一种可能来源，使得树脂体生成未成熟油气的研究引人注目。

百色盆地第三纪褐煤煤系的一个显著特征是其对于未成熟和（或）低成熟原油生成及勘探的潜在意义。同时，盆地内州景煤矿褐煤中存在比较多的来源于树脂类有机物的显微组分和生物标志物。因此，选择州景褐煤进行有机地球化学和煤岩学的综合研究将有助于在相似地质条件的其它地区，尤其是我国东南沿海和近海第三纪煤系未成熟和（或）低成熟油气资源的评价。本文是作者研究州景褐煤的系列文章之一，着重探讨渗出沥青体对于未成熟石油生成和初次运移的指示意义。

地质简况

百色盆地位于广西西部，长109km，宽2—9km，面积约830km²。州景煤矿在盆地西南部田东县境内（图10.1）。

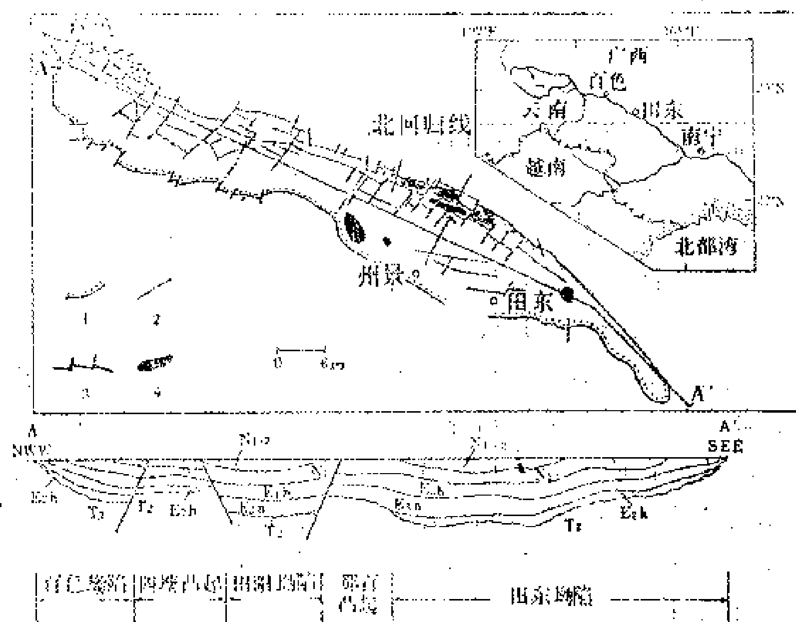


图10.1 百色盆地构造简图

1—地层超覆线；2—构造单元边界；3—断层；4—油藏

百色盆地为狭长的断陷型盆地，在中生界基底上沉积了一套陆相的第三纪沉积物。盆地可以进一步划分为三个凹陷和两个凸起，其中以田东凹陷最重要。田东凹陷地质结构简单，地层倾角较缓并有商业性的煤藏和原油产地。

新第三纪沉积物由百岗组、那读组和红色岩组组成（图10.2）。始新世的那读组（E_{2n}）是一套厚达900m的湖相沉积；渐新世的百岗组（E_{3b}）是870 m厚的含煤岩系。

州景煤矿的百岗组含煤6层，4号煤层是该地区最发育的煤层。所以，本文以4号煤层的全层煤样及分层煤样作为精细的地球化学和煤岩学研究样品。

根据前人研究资料，那读组和百岗组的暗色泥岩被认为是生油岩。那读组暗色泥岩中的有机物类型属腐泥—过渡型，而百岗组暗色泥岩中的有机物则属腐殖型。镜质体反射率（R_o=0.43—0.50%）、孢粉颜色（黄—褐黄）、TTI值（<2.5—2.7）、煤的牌号（褐煤）以及地温梯度（3.4℃／100 m）等都表明，百色盆地的油气演化程度仅达未成熟和低成熟阶段（蔡膦天等，1984）。尽管魏宜义等（1986）指出盆地内存在成熟的源岩，但百岗组腐殖型源岩仍保持在未成熟阶段。

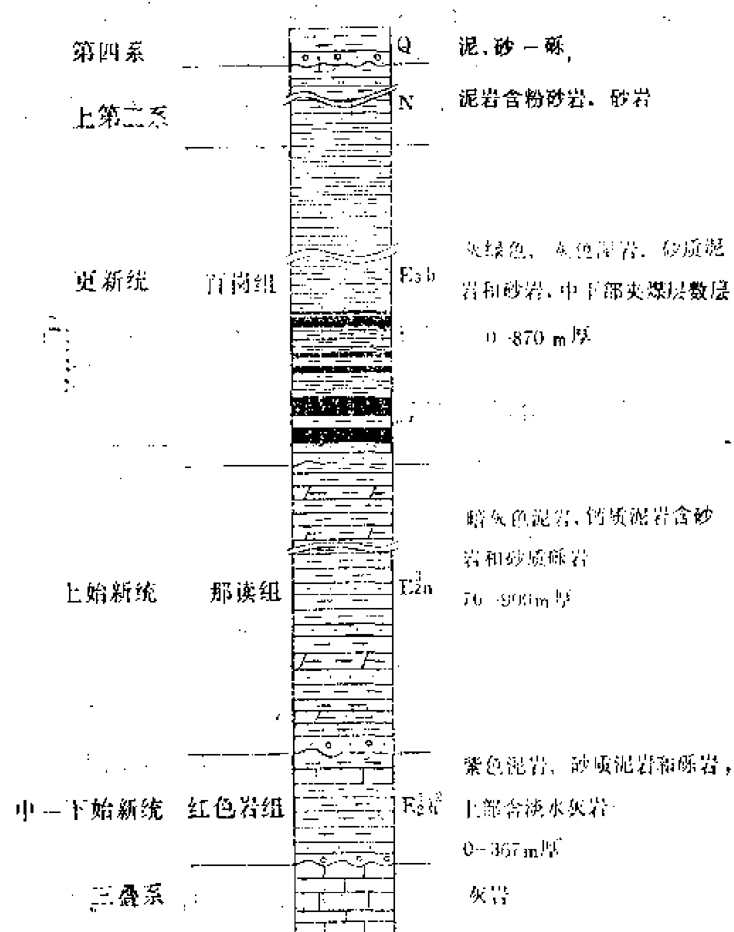


图10.2　百色盆地地层柱状简图

实　　验

煤岩显微特征的观察和显微组分定量主要采用煤样、岩样的光片在Leitz ORTHOLUX Ⅱ Pol-BK型偏反光显微镜下完成。为了达到预期目的，制备块样光片和粉碎样品光片都是必要的。前者适合观察描述，后者适合于定量统计。反射率测量和荧光分析均在Leitz MPV-3型显微光度计上进行。煤岩显微组分定量参考ICCP推荐的方法，反射率测量则依照中华人民共和国国家标准（GB 6984-86）。

荧光参数测量以200W超高压汞灯作为光源，使用带有TK400双向色束分离镜的垂直照明器。一般情况下，在汞灯光源前面设置BG3-BG38的激发滤色片组合，激发光波长约436nm，在样品荧光特别强时，采用UV1-BG38的激发滤色片组合（激发光波长约365nm）。样品发射的荧光通过带微驱动马达的扫描单色仪被展开成400—700nm波段的荧光光谱。

从样品的荧光光谱中可以获得最大荧光波长（λ_{max}）和红光（650nm）强度与绿光（500nm）强度的比值（红/绿商比，Q）等光谱参数。

荧光强度是样品546nm波长荧光相对于Jacob铀酰玻璃标样荧光的强度，记作I_{546}。荧光强度随激发光辐照时间的变化称荧光变化，以A_I表示。

样品破碎后除缩分取10—20g供煤岩显微组分定量之外，其余均用二氯甲烷抽提。抽提物定量分离出饱和烃、芳香烃、非烃和沥青质等族组分。饱和烃馏分和芳香烃馏分都进行了GC和GC／MS分析。有关这方面的细节及分析条件另有专文介绍（王铁冠等，1990a）。

成　果

1. 显微组分组成及腐殖组反射率

表10.1给出了4号煤层显微组分组成的定量统计结果及腐殖组反射率的范围。显微

表10.1　4号煤层煤岩特征分析数据表

腐殖组反射率 R_o(%)	腐殖组+稳定组(%)	稳定组(%)					惰性组(%)	矿物(%)
		总计	角质体	树脂体	渗出沥青体	其余		
0.36—0.40	89.3	10.7	1.8	3.3	0.9	4.7	0	8.7

组分组成以腐殖组为主（78.6%），其中密屑体占多数，均匀凝胶体、充分分解腐木质体和细屑体次之。稳定组分数量较多，达10.7%。其中，树脂体含量最高可达3.3%，角质体、渗出沥青体含量分别为1.8%和0.9%，孢子体、藻类体等其它稳定组分含量甚少。几乎没有或没有惰性组分。

全层煤样及不同分层块样中均匀凝胶体、充分分解腐木质体的反射率为0.36—0.40%。腐殖组反射率和煤样的工业分析资料（表10.2）表明4号煤层为年青褐煤，作

表10.2　4号煤层煤工业分析数据表

水分 W^f (%)	灰分 A^g (%)	挥发分 V^r (%)	发热量 Q^f_{DT} (cal/g)	全硫 S^g_Q (%)	透光率 P_m (%)	焦油含量 T^g (%)	焦渣特性
14.67	18.91	48.23	4460	1.66	35.05	9.96	1

为生油岩而言是未成熟的。

另外，4号煤层褐煤的焦油产率达9.96%，也属富含油的腐殖型褐煤，这种高焦油产率与其富含稳定组分有关。

2. 渗出沥青体的产状

4号煤层褐煤的一个重要特征是发育着渗出沥青体（含量为0.9%）。渗出沥青体在煤样中分布不均匀，但都与各种树脂体有明显的成因联系，根据其产状和光性特征，可以把渗出沥青体划分成4种类型。

类型Ⅰ：呈大小不等的楔形，具有最强烈的荧光。从狭长条形的树脂体集合体中生成，贯入附近无结构腐殖体的缝隙中，常常形成两个树脂体条带被渗出沥青体细脉连通，以及一个树脂体条带从不同位置上向裂缝渗出的图像。这类渗出沥青体发绿黄色荧光，荧光强度和它的母体树脂体相近或略弱（图版8）。

类型Ⅱ：由个体较大的椭圆形树脂体颗粒形成的渗出沥青体，亦呈楔形渗入到腐殖组分的缝隙中，荧光强度比类型Ⅰ弱（黄色荧光）（图版1、5）。

类型Ⅲ：产于垂直层理内生裂隙中的渗出沥青体，贯穿腐殖组分达几毫米长，而且未见其与母体相连（图版2、4），可能属于已运移出母体的渗出沥青体。荧光呈橙黄色，强度弱于类型Ⅰ、类型Ⅱ。

类型Ⅳ：由椭圆形的树脂体颗粒或集合体形成的渗出沥青体，也充填在腐殖组分的缝隙中，其荧光是4种类型中的最弱者，呈橙色。一些带角质体镶边的叶腐木质体中的树脂体产生的渗出沥青体属于此类（图版3、7）。

值得注意的是，树脂体形成渗出沥青体的同时，与树脂体相邻的角质体、孢子体等稳定组分并没有产生渗出沥青体。

3．渗出沥青体的荧光特征

如上所述，从类型Ⅰ到类型Ⅳ，渗出沥青体的荧光强度、荧光色是逐步变化的，即从类型Ⅰ到类型Ⅳ，绿黄—黄—橙黄—橙的荧光色次序伴随荧光强度递减；相应地荧光光谱依次"红移"，最大荧光波长λ_{max}和红/绿商比Q渐增（表10.3、图10.3）。

由于荧光的红移总是伴随着氢含量的减少（Teichmüller等，1977），渗出沥青体荧光色的这种排列次序，意味着它的芳香度的同样排列次序。究其原因，首先是母体显微组分（即树脂体）化学组成上的差别。其次，一旦烃类从母体显微组分排驱出来之后，轻质组分

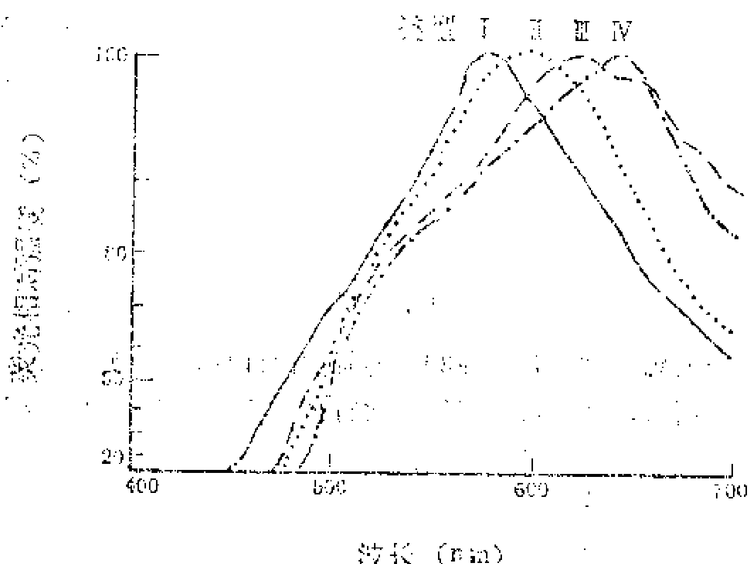
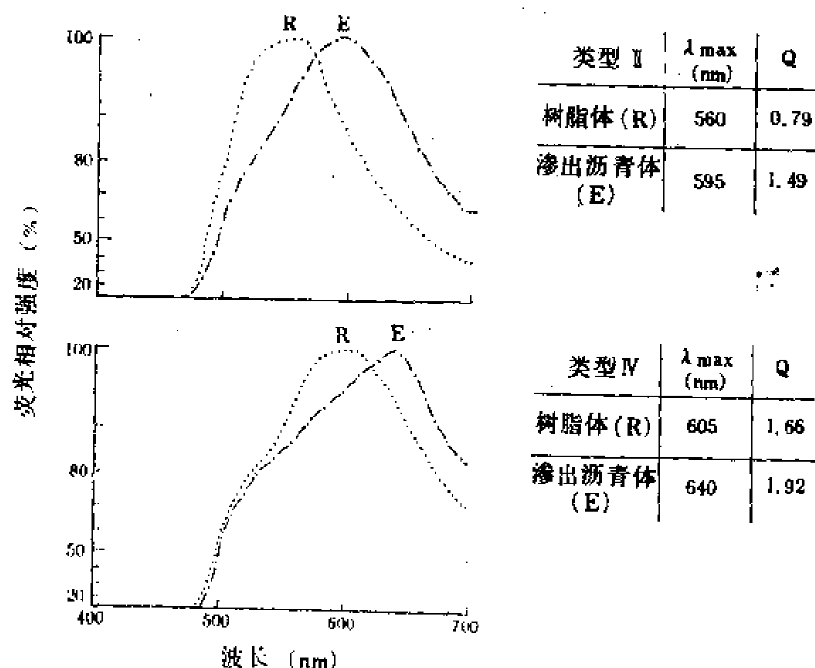


图10.3　不同类型渗出沥青体的荧光光谱

表10.3　渗出沥青体的荧光特征

类型	荧光色	产状	母体	荧光特征参数		
				I_{546}	λ_{max} (nm)	Q
Ⅰ	绿黄	充填缝裂	树脂体	1.61	580	1.13
Ⅱ	黄	充填缝隙	树脂体	1.27	595	1.49
Ⅲ	橙黄	充填缝隙和孔穴	未见	0.85	620	1.66
Ⅳ	橙	充填缝隙	树脂体或未见	0.64	640	1.92

很容易在初次运移过程中脱逸，较重的芳香度较高的组分仍然富集在渗出沥青体中，而初次运移过程的各种差异“分馏”作用造成的组成上的差别也将导致荧光性的差别。实际上，渗出沥青体的荧光强度总要弱于其母体，而荧光波长则大于其母体。例如，类型Ⅱ和类型Ⅳ渗出沥青体与其母体树脂体之间，最大荧光波长λ_{max}和红/绿商比Q的差别分别为35nm和0.27—0.70（图10.4）。



类型Ⅱ	λmax (nm)	Q
树脂体(R)	560	0.79
渗出沥青体(E)	595	1.49

类型Ⅳ	λmax (nm)	Q
树脂体(R)	605	1.66
渗出沥青体(E)	640	1.92

图10.4 树脂体与渗出沥青体荧光特征比较

令人感兴趣的是，在30分的辐照时间内，4种类型渗出沥青体都表现出荧光“正变化”（图10.5）。荧光强度变化特征作为指示石油“生成”和“死亡”界线特征变化的

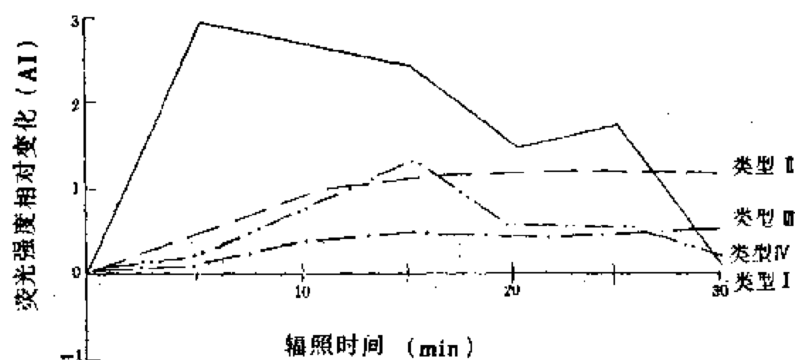


图10.5 渗出沥青体的荧光强度变化

指示计，已经为大量的研究工作所证实（Teichmüller和Ottenjann，1977，Ottenjann等，1982，Ottenjann，1988）。未成熟生油岩以强烈的“正变化”为特征，荧光强度随辐照时间增长而增强；成熟生油岩则为“负变化”，荧光强度随辐照时间增长而减弱；过成熟时，荧光微弱无明显变化。Ottenjann（1988）把未成熟阶段荧光强度的正变化归因于，显微组分中原生的固体沥青（Primary solid bitumen）在短波长单色光辐照下的光化学变化。辐照产生了额外的化学键，使样品中可激发的化学键倍增，荧光

强度随之增强。

毋容置疑，州景褐煤渗出沥青体的荧光正变化特征，揭示了它自身的固体沥青属性并且是母源物质未成熟时期的产物。

4. 抽提物中树脂类有机物来源的生物标记物

煤岩学研究结果表明，尽管州景煤矿第三纪褐煤中有机质尚未成熟，但从其中某些显微组分，特别是树脂体已经生成了液态石油物质。抽提物成分从其它方面提供了液态石油物质生成的充分信息。

表10.4给出了4号煤层的褐煤、页岩和泥岩样品抽提物的组成以富含非烃和芳烃为

表10.4　4煤层样品抽提物组成

样　品	抽提物族组成				抽提物含量（%）	总烃含量	
	饱和烃（%）	芳香烃（%）	非烃（%）	沥青质（%）		在抽提物中（%）	在全岩中（ppm）
全层煤样	7.5	20.7	45.9	25.9	0.46	28.2	1309
分层煤样1	7.0	13.2	44.2	35.6	—	20.2	—
分层煤样2	4.3	22.6	40.9	32.2	—	26.9	—
炭质页岩	10.7	23.4	47.0	18.9	0.16	34.1	559
铝土泥岩	18.9	30.5	42.5	8.1	0.02	49.4	95

特征，而饱和烃含量较少。褐煤的总烃含量达1309 ppm，页岩的总烃含量为559 ppm，都可以属于好的生油岩范畴（Hunt，1978）。4煤层样品的饱和烃/芳香烃值范围从0.19至0.53，与某些煤成烃的比值一致（王铁冠，1980）。高非烃（40.9—47.0%）和低饱和烃（8.1—35.6%）的成分特征可能是未成熟树脂先质的特征，因为树脂富含萜类酸、醇、醛、醚和烃类，而缺乏聚合物。

值得注意的是，4号煤层样品烃类馏分中树脂来源的生物标志物占优势。根据GC和GC/MS分析，仅惹烯、西蒙内莉烯和卡达烯三个树脂化合物的含量就可占芳烃馏分的37.1%（王铁冠等，1990a、b）。除此之外，西蒙内莉烯和饱和的（如长叶烯、降海松烷、降松香烷）及不饱和的（如脱氢松香烷、脱氢松香亭和白菖烯）倍半萜及二萜烃类也是饱和烃馏分中的重要成分（王铁冠等，1990a、b）。这样，在饱和烃和芳香烃馏分中的树脂类化合物总量就可达总抽提物的12.4%。在全层煤样中，抽提物量达到煤干重的5.7%，可见树脂类来源的烃类数量相当可观。

讨　论

1. 树脂体性质对渗出沥青体的影响

褐煤中渗出沥青体的产出具有很大意义。渗出沥青体可以来自不同的显微组分，如树脂体、角质体、荧光体（Teichmüller，1974），藻类体、孢子体（Murchison，1976），甚至腐殖组分（Stach等，1982）。州景褐煤中，发育良好的渗出沥青体主要从树脂体中排出，并且表现4种产状类型。正如Teichmüller所指出，作为显微组分的树脂体具有不同的来源，树脂、树蜡、胶浆、渗出液以及油脂等等都被认为是树脂体的

生物先质。树脂和树蜡可能是主要的先质。

就树脂而言，Thomas（1969）曾以贝壳杉（一种针叶树）为例，说明植物中实际上有几种明显不同的树脂形成方式。贝壳杉从树皮、树叶、心材等不同组织的树脂道中至少产生5种组成上截然不同的树脂。不同的生物先质导致了同一煤层中树脂体光性多变（形状、颜色、反射率和荧光），而由于作为母体的树脂体具有不同荧光性，从而导致了渗出沥青体的不同荧光性。换言之，渗出沥青体荧光性的差别在某些方面反映了母体化学组成上的差异，例如，类型Ⅳ渗出沥青体的母体是叶腐木质体中的树脂体（见图版3、7），明显可能来源于高等植物叶的树脂；而类型Ⅰ、类型Ⅱ渗出沥青体母体（见图版1、5、8）的生物先质则可能是高等植物木材中常见的树脂。很显然，这些母体之间原始化学组成上有着一定的差别。

2．渗出沥青体对未成熟油气生成、运移的指示意义

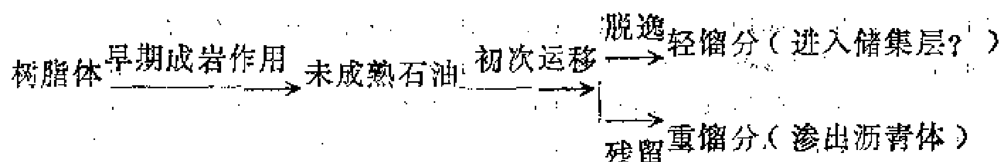
虽然渗出沥青体被作为煤中石油生成的首要显微指征报道(Teichmüller，1986)，但到目前为止，褐煤中渗出沥青体的成烃指示意义仍然不太清楚。

Snowdon（1978、1980）发现，加拿大马更些三角洲盆地第三系轻质油与同一套地层中褐煤的树脂体显微组分之间有很好的相关关系。二者中高度富集的树脂生源的二萜类山达海松烷具有可比性。由此，Snowdon指出，即使在邻近储集层的生油岩尚未成熟时（0.40—0.60%R_o），树脂体也是一种可能的生油母质。之后，在加拿大另外的许多盆地（Snowdon等，1982）和地中海东南海岸平原（以色列）上第三系中（Nissenbaum等，1985）也相继发现未成熟石油，这类未成熟石油通常以轻质油和凝析油为特征，其中以非常可能是树脂生源的环状化合物占优势。与此类比，州景褐煤的总烃丰度符合普通生油岩标准。象西蒙内莉烯、惹烯、长叶烯、脱氢松香亭等等各种芳香的和饱和的树脂来源生物标志物的大量存在与褐煤中树脂体、渗出沥青体的成因是一致的。所以我们认为，与树脂体直接有关的渗出沥青体和树脂类有机物来源的生物标志物同时并存是褐煤中石油形成的证据。腐殖体反射率（表10.1）和渗出沥青体的荧光特性（表10.4）确认了这种石油的未成熟性质。也就是说，渗出沥青体有可能作为褐煤中未成熟石油生成的指示特征。

至于在褐煤中新形成的烃类的运移，一些作者认为，由于腐植物质超细微孔隙的捕集和吸收、同化而使石油无法排驱，因此，断言烃类不能运移出煤层（M. Teichmüller，1974，M. Teichmüller和R. Teichmüller，1979)。但是，Durand等（1983）却论证了大多数煤中形成了足够数量的石油，并且很容易排出，甚至要比陆相生油岩中还要容易，对于未成熟石油更是如此。

渗出沥青体除其本身是初次运移的直接产物外，另一方面它和母体显微组分之间λ_{max}、Q等荧光特性参数的差别也提供了充分评价石油运移效应的信息（见图10.4）。显然，运移的影响使未成熟石油中较重的烃类馏分、非烃和沥青质残留下来成为了渗出沥青体的组成部分。挥发分（较轻的烃类）则已经运移或者逸散到整个褐煤和（或）煤系的孔隙性岩层中。事实如此，在州景褐煤的新鲜切面上曾经观察到油珠从缝隙中连续渗出。荧光显微镜下，油珠沿缝隙成串出现，发强烈的黄绿色荧光（图版6)。这些油珠正是从腐殖组分"筛"下脱逸的烃类，亦即渗出沥青体和未成熟的石油以及树脂体的有

如下关系式：



所以，渗出沥青体还是褐煤中未成熟石油运移的指征。

结　论

(1) 百色盆地第三系百岗组褐煤中的渗出沥青体有4种类型，每一种类型渗出沥青体都具有成因、产状、荧光性及组成等方面的特殊性质。

(2) 州景褐煤中的渗出沥青体主要来源于各种不同的树脂体。如果说渗出沥青体的存在是烃类原地生成的显微指征，那么，本文的渗出沥青体则是百色盆地第三纪褐煤煤系中未成熟石油生成和运移的证据。在我国第三纪陆源沉积中，存在寻找与树脂体有关的未成熟或低成熟油气的前景。

(3) 荧光性是研究渗出沥青体及其它显微组分的化学组成特点、成熟度和烃类运移影响的有效方法。

本文的研究工作得到了江汉石油学院测试中心的大力支持。承蒙中国矿业大学北京研究生部金奎励教授审阅本文初稿并提出建设性意见。本文的研究工作还得到黄光辉、雷加锦和龙王寅等同志的协助。对此，作者表示衷心的谢意。

参　考　文　献

王铁冠，1980，石油与天然气地质，第3期。

蔡瞬天、郭亦秋，1984，石油与天然气地质，第4期。

魏宜义、林金河、黄兴和，1986，石油勘探与开发，第13卷，第5期。

Durand, B. and Paratte, M., 1983, Petroleum Geology and Exploration of Europe (ed. J. Brooks), Blackwell, Oxford, p. 255—265.

Hunt, J. M., 1978, Petroleum Geochemistry and Geology, W. H. Freeman and Company, San Francisco.

Jones, J. M. and Murchison, D. G., 1963, Economic Geology, Vol. 58, p. 263—273.

Lapo, A. V., 1979, Fuel, Vol. 58, p. 396—397.

Murchison, D. G., 1976, Fuel, Vol. 55, p. 79—83.

Nissenbaum, A., Golderg, M. and Aizenshtat, Z., 1985, A. A. P. G. Bulletin, Vol. 69, p. 946—949.

Ottenjann, K., 1988, Org. Geochem. Vol. 12, p. 309—321.

Ottenjann, K., Wolf, M. and Wolff-Fischer, E., 1982, Gluckauf—Forschungshefte, Vol. 43, p. 173—179.

Shibaoka, M., 1978a, Fuel, Vol. 57, p. 73—77.

Shibaoka, M., 1978b, Fuel, Vol. 57, p. 798—799.

Snowdon, L. R., 1978, Organic geochemistry of the Upper Cretaceous/Tertiary delta Complexes of the Beaufort—Mackenzie Sedimentary Basin, Northern Canada, Ph. D. Thesis, Rice University, Houston.

Snowdon, L. R., 1980. Facies and Principles of World Petroleum Occurrence (ed. A. D. Miall). Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir. 6. p. 506—521.

Snowdon, L. R. and Powell, T. G., 1982. A. A. P. G. Bulletin. Vol. 66. p. 775—788.

Stach, E., 1982. Stach's Textbook of Coal Petrology. Gebrüder Borntraeger. Berlin.

Teichmüller, M., 1974. Advances in Organic Geochemistry 1973 (ed. B. Tissot and F. Bienner), p. 379—407. Editions Technip. Paris.

Teichmüller, M., 1982. Stach's Textbook of Coal Petrology (ed. E. Stach et al). p. 219—294. Gebrüder Borntraeger. Berlin.

Teichmüller, M., 1986. Advances in Organic Geochemistry 1985 (eds. D. Leythaeuser and J. Rullkötter), p. 581—599. Pergamon Press. Oxford.

Teichmüller, M. and Ottenjann, K., 1977. Erdöl u Kohle. Vol. 30. p. 387—398.

Teichmüller, M. and Teichmüller, R., 1979. Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks (eds. G. Larsen and G. V. Chilingar), p. 207—246. Elsevier. Amsterdam.

Thomas, B. R., 1969. Organic Geochemistry—Methods and Results (eds. G. Eglinton and M. T. J. Murphy), p. 599-618. Springer—Verlag. Berlin.

Wang, T.-G. and Simoneit, R. B. T., 1990a. Fuel. Vol. 69. p. 12—20.

Wang, T.-G. and Simoneit, R. B. T., 1990b. Fuel. in press.

11　广西百色盆地州景矿第三系褐煤有机地球化学与煤岩学研究

Ⅱ. 生物标志物组合及其意义

王铁冠　B.R.T.Simoneit

本文对州景矿第三系褐煤的饱和烃馏分作了详尽研究，主要检测出了树脂成因的二萜类和倍半萜类、维管植物上表皮蜡起源的长链正构烷烃系列、细菌生源的藿烯和藿烷以及陆源三萜烯类。腐殖组反射率（R_o）和生物标志物参数表明，该褐煤中的烃类是不成熟的。因此，对于来自褐煤的未成熟烃类，高等植物的树脂和蜡质具有特殊意义。

引　言

褐煤生物标志物的研究实质上是煤化学的延伸和发展。但是，虽然煤的有机化学已经有100年以上的历史，人们对褐煤有机可溶组分中探索生物标志物的努力却很不够（据Given，1984）。此外，作为未成熟可燃有机岩的一种类型，褐煤成分的重大差异性和复杂性，使其生物标志物组合也有明显区别。尽管存在着上述不利因素，近20年来仍发表了相当数量的褐煤生物标志物研究成果。

涉及褐煤组成与萜类生物标志物最初鉴定与研究的早期著作，Wollrab和Streibl（1969）、Streibl和Herout（1969）以及Thomas（1969）等已经作过综述。从那时起，Douglas和Grantham（1974）、Grantham和Douglas（1980）从英格兰和加利福尼亚的第三系褐煤化石树脂中，鉴定了一些倍半萜类（即α-雪松烯、雪松烷、异长叶烯和花侧柏烯）和二萜类（即朽松木烷和脱氢松香烷），并提出α-雪松烯和花侧柏烯是柏科植物香精油的特征性成分。Hayatsu等（1978）报道，一种怀俄明褐煤的有机组成属于树脂成因二萜（例如，西蒙内莉烯、惹烯、松香四烯）和倍半萜（例如，卡达烯、二氢杜松烯）等烃类，认为这些烃类是最初煤化作用过程的残余物和产物，被封闭在煤基质中得以保存下来。此外，Hagemann和Hollerbach（1980）研究了下莱茵地堑中新统软褐煤的有机地球化学组成，报道了倍半萜类、二萜类（贝壳杉烷、扁枝烷、降松香烷和降海松烷）、升藿烷和三萜烯。Gallegos（1981）从北达科他州北部的努南褐煤中，鉴定了几个质谱具有m／z 191基峰和m／z 206分子离子峰的倍半萜类、卡达烯、C_{27}—C_{32}（缺C_{28}）17β（H），21β（H）-藿烷系列，以及5α-24-乙基胆甾烷。Chaffee等（1986）对70年代至80年代早期有关褐煤生物标志物的大部分研究成果作了评述。

除上述成果外，国际上几个研究单位近期对褐煤生物标志物的研究取得了多方面的进展。Noble等（1985）总结了包括亚卢恩褐煤在内的澳大利亚地质样品中一系列四环二萜烷类化合物，其中包括ent-贝壳烷、16α（H）和16β（H）构型的扁枝烷和贝壳杉烷。Petrov等（1985）在苏联保罗系褐煤样品中，不仅鉴定出了羽扇烷和C_{29}—C_{30} 17α（H），21β（H）-藿烷，而且还检测出了两个异藿烷和某些甾烷（即C_{28}—C_{29}重排甾烷、C_{29}重排甾烯、C_{29}ααα-和αββ-乙基甾烷，以及单芳和三芳甾烷）。笔者（见Simoneit等，1986）也报道过，一种德国褐煤主要含具有不同芳构化程度的倍半萜（卡达烯和桉叶油烷系列）和二萜（松香烷、海松烷、贝壳杉烷和扁枝烷系列）烃类，以及以细菌活动衍生的藿烷为主的三萜类。Hazai等（1986、1988、1989）广泛地研究了民主德国褐煤中的生物标志物分布，并报道其正构烷烃显示出强奇碳数优势，具CPI值4.4—9.1；二萜类一般由扁枝烷、海松烷或异海松烷、松香烷、贝壳杉烷以及其降解衍生物与芳构化产物所组成；而三萜烃类包括17β(H)-三降藿烷、17β(H)，21β(H)-和7β（H），21α（H）-降藿烷、C_{29}和C_{30}藿烯，以及一对类似于17α(H)，21β(H)-升藿烷的异常化合物，但是在饱和烃馏分中未检测出C_{30}藿烷。傅家谟等(1988)研究了云南的苔藓煤(褐煤)，其饱和烃馏分的主要成分由OEP值高达5.1的正构烷烃和藿烷与高等植物生源的三萜烯（例如，奥利-12-烯和蒲公英-14-烯）所组成。所有以上成果为本文对于百色州景褐煤认识提供了一个进行研究工作的基础。

笔者对广西百色盆地州景矿第三系百岗组褐煤的煤岩学和宏观地球化学指标已有报道（赵师庆等，1990）。这种褐煤尤以含相当数量的树脂成因煤岩组分（如树脂体和渗出沥青体）为特征，这些组分对未成熟烃类的生成与演化至关重要。本文中，笔者试图讨论该褐煤饱和烃馏分的生物标志物组合及其意义。

本文所研究的样品（包括州景矿4号煤层及其分层样品）均与煤岩学研究样品相同。因此，对其样品描述及地质背景文中不再赘述，可参阅前文（赵师庆等，1990）。

实　验

1. 样品与样品制备

选取4号煤层样及其两个分层煤样进行有机地球化学分析。每个样品均被粉碎至120目，然后经缩分选取25—50g，在索氏抽提器上用二氯甲烷抽提72小时。抽提物以正己烷溶解脱去沥青质后，用柱色谱法定量分离成饱和烃、芳烃和非烃馏分。

2. 气相色谱分析（GC）

在岛津GC-9A型气相色谱仪上，对每个样品的饱和烃馏分作GC分析，使用SE-54弹性熔硅毛细柱（25m×0.25mm内径），程序升温从100至300℃，4℃/min。此外，同样样品还在惠普5890A型气相色谱仪上，采用DB-5弹性熔硅毛细柱(25m×0.25mm内径)作外检分析，程序升温从65至135℃，25℃/min，然后从135至300℃，4℃/min。两次分析均用氦载气。

3. 气相色谱—质谱分析（GC—MS）

饱和烃馏分的GC-MS分析，先后在菲尼根TSQ-45型GC/MS/MS/DS系统和

4021型四极矩色质仪上进行。前者配置SE-54弹性熔硅毛细柱，后者配置DB-5弹性熔硅毛细柱，两种毛细柱规格相同（30m×0.25mm内径）。前者升温程序为从100至220℃，4℃/min，然后从220至300℃，2℃/min，后者为从65至135℃，25℃/min，再从135至300℃，2℃/min。采用氦载气。质谱电离能量70eV。

4. 生物标志物鉴定

对某些倍半萜和二萜烃类，包括卡达烯、脱氢松香亭（18-降松香-8，11，13-三烯）、19-降松香-8，11，13-三烯、脱氢松香烷、西蒙内莉烯和朽松木烷等，在质谱鉴定的基础上，采用标样共注气相色谱分析方法予以确认。其它化合物的鉴定则依据与文献中标准质谱图的对比，或根据质谱解释予以初步鉴定。表11.2中逐个注明了每个化合物的鉴定依据。

成　果

尽管4号煤层样品抽提物总量只占样品重量的0.46%，其中饱和烃馏分仅约4.3—7.5%。由于样品中总烃含量达到1309ppm（据赵师庆等，1990），该褐煤仍属于合格的烃源岩，其饱和烃馏分富含生物标志物信息。

表11.1、表11.2和图11.1归纳总结了饱和烃馏分中检测出来的各种生物标志物的类

表11.1　第三系州景褐煤馏和烃馏分中生物标志物的类型、丰度和生源输入

生物标志物类型			丰度（%）			生源输入（%）		
						高等植物	微生物	未知生源
无环链烷烃	正构烷烃		44.2	42.7		32.9	9.8	—
	类异戊二烯烃			1.5		—	微量	1.5
环状萜类	倍半萜类		53.2	18.1		7.2	—	10.9
	二萜类			16.8		16.8	—	—
	二倍半萜类			3.0		1.2	—	1.8
	三萜类	ββ-藿烷系列		15.3	2.8	—	2.8	—
		藿烯类			3.3	—	3.3	—
		非藿烷三萜类			9.2	9.2	—	—
甾类	重排甾烯		1.6			1.6	—	—
烷基甲苯			1.0			—	—	1.0
烷基二甲苯			微量			—	—	—
总计			100			68.9	15.9	15.2

型与组合。从中可见，各种萜类烃和正构烷烃是主要成分，而无环类异戊二烯烃、烷基甲苯（即甲基烷基苯）和甾类烃则属次要成分，此外还有微量的烷基二甲苯。萜类烃基本上由含量大致相等的倍半萜、二萜和三萜类组成。就单个化合物的相对丰度而言，二萜和三萜烃类更为重要，特别是双环芳构化的三环二萜西蒙内莉烯，其含量可占饱和烃馏分的8.5%，同时在芳烃馏分中也构成主要成分之一（芳烃馏分将另文报道）。

表11.2 州景褐煤饱和烃馏分中生物标志物一览表（不包括无环链烷烃类）

峰号①	生物标志物名称	分子式	分子量	质谱基峰	结构式②	鉴定依据或参考文献
	倍半萜类					
1a	紫罗烯	$C_{13}H_{18}$	174	159	Ⅰ	Achari et al., 1973
1b	四甲基萘烷	$C_{14}H_{26}$	194	179		质谱解释
2	四甲基萘烷	$C_{14}H_{26}$	194	97		质谱解释
3	未知物	$C_{15}H_{26}$	206	121		——
4	倍半萜烯	$C_{15}H_{26}$	206	191		Gallegos, 1981
5	未知物	$C_{15}H_{26}$	206	96		——
*	艾里莫芬烷（Eremophilane）	$C_{15}H_{28}$	208	55	Ⅱ	Moshonas和Lund, 1970
*	蛇床烷（Selinane）	$C_{15}H_{28}$	208	109	Ⅲ	Moshonas和Lund, 1970
6	四甲基-1，2，3，4-四氢化萘	$C_{14}H_{20}$	188	173		质谱解释
7	倍半萜类	$C_{15}H_{26}$	206	191		Gallegos, 1981
8	花侧柏烯	$C_{15}H_{22}$	202	132	Ⅳ	Grantham和Douglas, 1980
9	五甲基-1，2-二氢化茚	$C_{14}H_{20}$	188	173	Ⅴ	API-质谱③, 1970
10	未知物	$C_{15}H_{28}$	208	55		——
11	四甲基-1，2，3，4-四氢化萘	$C_{14}H_{20}$	188	132		质谱解释
12	C_6-1，2-二氢化茚	$C_{15}H_{22}$	202	187		API-质谱③, 1971
13	5，6，7，8-四氢卡达烯	$C_{15}H_{22}$	202	187	Ⅵ	Simoneit和Mazurek, 1982
14	去氢白菖烯（Calamenene）	$C_{15}H_{22}$	202	159	Ⅶ	Simoneit和Mazurek, 1982
15	卡达烯	$C_{15}H_{18}$	198	183	Ⅷ	标样共注
	二萜类					
17	降松香三烯	$C_{19}H_{28}$	256	241		质谱解释
*	异海松二烯	$C_{20}H_{32}$	272	257		质谱解释
18	未知物	$C_{19}H_{28}$	256	241		——

续表11.2

峰号①	生物标志物名称	分子式	分子量	质谱基峰	结构式②	鉴定依据或参考文献
19a	降松香四烯	$C_{19}H_{26}$	254	239		质谱解释
19b	降松香三烯	$C_{19}H_{28}$	256	131		质谱解释
*	降松香烷	$C_{19}H_{34}$	262	109	Ⅸ	Chaffee(见Philp, 1985)
20	降海松烷	$C_{19}H_{34}$	262	233	Ⅹ	Chaffee(见Philp, 1985)
*	松香二烯	$C_{20}H_{32}$	272	257		质谱解释
21a	19-降松香-8, 11, 13-三烯	$C_{19}H_{28}$	256	159	Ⅷ	标样共注
21b	朽松木烷	$C_{19}H_{34}$	262	109	ⅩⅠ	标样共注
22	降松香四烯	$C_{19}H_{26}$	254	239		质谱解释
23	脱氢松香亭	$C_{19}H_{28}$	256	241	ⅩⅡ	标样共注
24a	脱氢松香烷	$C_{20}H_{30}$	270	255	ⅩⅣ	标样共注
24b	未知物	$C_{19}H_{28}$	256	241		——
25	未知物	$C_{19}H_{28}$	256	146		——
26	西蒙内莉烯	$C_{19}H_{24}$	252	237	ⅩⅤ	标样共注
	二倍半萜类					
28	未知二倍半萜	$C_{24}H_{40}$	328	313		——
*	未知二倍半萜	$C_{24}H_{40}$	328	231		——
29	未知二倍半萜	$C_{24}H_{40}$	328	109		——
*	未知二倍半萜	$C_{24}H_{40}$	328	177		——
*	未知二倍半萜	$C_{24}H_{40}$	328	313		——
*	未知二倍半萜	$C_{24}H_{40}$	328	313		——
30	脱A羽扇烷	$C_{24}H_{42}$	330	123	ⅩⅥ	Schmitter等, 1981
	三萜类					
32	奥利烷型三萜烯	$C_{30}H_{50}$	410	109, 205		质谱解释

续表11.2

峰号①	生物标志物名称	分子式	分子量	质谱基峰	结构式②	鉴定依据或参考文献
33	17β(H)-22, 29, 30-三降藿烷	$C_{27}H_{46}$	370	149	XⅦ	质谱解释
*	奥利烷型三萜烯	$C_{30}H_{50}$	410	218		质谱解释
34	奥利烷型三萜烯	$C_{30}H_{50}$	410	218		质谱解释
35a	30-降新藿-13(18)-烯	$C_{29}H_{50}$	396	191	XⅧ	Wardroper(见Philp, 1985)
35b	奥利-13(18)-烯	$C_{30}H_{50}$	410	205	XⅨ	Budzikiewicz等, 1963
36	奥利-12-烯	$C_{30}H_{50}$	410	218	XX	Karliner和Djerassi, 1966
37	奥利-18-烯	$C_{30}H_{50}$	410	204	XⅡ	Budzikiewidz等, 1963
38	藿-17(21)-烯	$C_{30}H_{50}$	410	367	XXⅠ	Kimble, 1972 (见Philp, 1985)
39	乌散-12-烯	$C_{30}H_{50}$	410	218	XXⅡ	Karliner和Djerassi, 1966
40	羽扇-20(29)-烯	$C_{30}H_{50}$	410	191	XXⅣ	标样共注
41	17β(H), 21β(H)-30-降藿烷	$C_{29}H_{50}$	398	177	XXⅤ	Philp, 1985
42	17β(H), 21β(H)-藿烷	$C_{30}H_{52}$	412	191	XXⅤ	Philp, 1985
43	17β(H), 21β(H)-30-升藿烷	$C_{31}H_{54}$	426	205	XXⅤ	Philp, 1985
44	17β(H), 21β(H)-31-二升藿烷	$C_{32}H_{56}$	440	219	XXⅤ	Philp, 1985
45	17β(H), 21β(H)-32-三升藿烷	$C_{33}H_{58}$	454	233	XXⅤ	Philp, 1985
	甾类					
*	24-甲基重排胆甾-13(17)-烯	$C_{28}H_{48}$	384	257	XXⅥ	质谱解释
*	24-乙基重排胆甾烯	$C_{29}H_{50}$	398	257		质谱解释
31	24-乙基重排胆甾-13(17)-烯	$C_{29}H_{50}$	398	257	XXⅦ	Chaffee(见Philp, 1985)
	烷基甲苯					
16	十一烷基甲苯	$C_{18}H_{30}$	246	106	XXⅧ	Gallegos, 1981
27	十五烷基甲苯	$C_{22}H_{38}$	300	106	XXⅧ	Gallegos, 1981

续表11.2

峰号①	生物标志物名称	分子式	分子量	质谱基峰	结构式②	鉴定依据或参考文献
	烷基二甲苯					
*	己烷基二甲苯	$C_{15}H_{24}$	204	119	XXⅧ	Gallegos, 1973
*	癸烷基二甲苯	$C_{18}H_{30}$	246	119	XXⅧ	质谱解释
*	十二烷基二甲苯	$C_{20}H_{34}$	274	119	XXⅧ	质谱解释
*	十五烷基二甲苯	$C_{23}H_{40}$	316	119	XXⅧ	质谱解释

注：①生物标志物峰号与图11.1至图11.8上的峰号一致；②结构式参阅附录；③API（美国石油研究所）发表的质谱图；

带*者为图11.1至图11.6未编号的微量化合物。

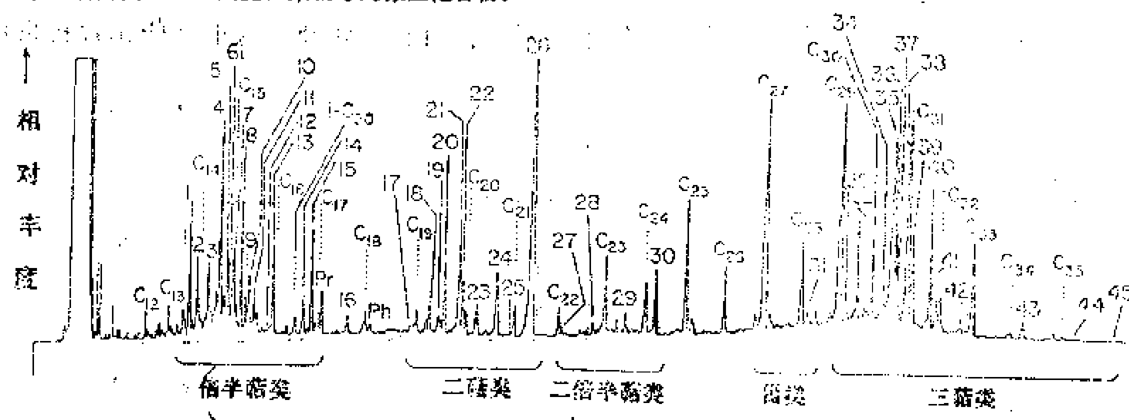


图11.1 百色盆地州景矿第三系百岗组褐煤饱和烃馏分气相色谱图

（惠普5890A型气相色谱仪分析）

n-Cx （x=12—35）：正构烷烃（x为碳数）；i-C_{20}：2，6，9，13-四甲基十六烷；

Pr—姥鲛烷；Ph—植烷；数字编号的峰均为环状甾萜类（参阅表11.2和图11.2—图11.8）

百色盆地州景矿第三系百岗组褐煤的生物标志物组合由下列各类化合物组成：

1．无环链烷烃

正构烷烃含量占该褐煤饱和烃馏分的42.7%，其碳数分布范围从n-C_{12}至n-C_{35}，其中n-C_{21}至n-C_{35}范围具有强烈的奇碳数优势（OEP值3.3，CPI值3.6），显示出这些烃类的未成熟特征，这一点与褐煤的煤阶一致。此外，n-C_{27}、n-C_{29}和n-C_{31}的丰度极高，分别占饱和烃馏分的7.4、6.7和5%，以n-C_{27}为最高丰度，属于典型的高等植物上表皮蜡的生源标志。C_{22}^{-}正构烷烃属菌藻类低等水生生物（特别是细藻）成因的烃类标志物。

无环类异戊二烯烃是饱和烃馏分的次要组成，包含i-C_{16}—i-C_{20}规则类异戊二烯烃和i-C_{20}不规的头-对-头连接的类异戊二烯烃2，6，9，13-四甲基十六烷，具有较高的姥鲛烷丰度（Pr／Ph值3.1）。但是，该褐煤中不含C_{20}^{+}长链类异戊二烯烃，并且由于类异戊二烯烃含量低（仅占1.5%），饱和烃馏分气相色谱图上，只标明了C_{19}和C_{20}

类异戊二烯同系物（图11.1）。这些i-C_{18}—i-C_{20}规则类异戊二烯烃可能起源于光合植物叶绿素的植基侧链（Eglinton 等，1966）和（或）来源于某种古细菌，特别是甲烷生成菌（Albaigés，1980），而头-对-头连接的i-C_{20}类异戊二烯烃还可能具有一个微生物生源（Moldowan和Seifert，1979；Wang Tieguan等，1988）。

2. 倍半萜类

在这个饱和烃馏分中，至少可检测出18个具有一定丰度的单个倍半萜化合物（图11.1和表11.2）。按照它们的化学结构，这些化合物可能区分为五个组。

第一组包括具有不同取代程度与不饱和度的多甲基取代全氢化萘骨架的成分，即紫罗烯、四甲基-1,2,3,4-四氢化萘和四甲基萘烷（图11.1、图11.2和表11.2中的1a,1b,2,6,11号化合物）。紫罗烯可能来源于类胡萝卜素的环化和降解作用，其余化合物则是类胡萝卜素在成岩作用过程中，进一步加氢作用的产物。由于有人提出，类胡萝卜素组成高等植物孢粉外壁中的孢粉素（Brooks 和 Shaw，1968；Given，1984），而且还有人从某些高等植物孢粉和一种孢子煤的孢粉素热解产物中鉴定出紫罗烯(Achari 等,1973)。因此，孢粉素可能是州景褐煤中这一组倍半萜烃的前身物。此外，其中一些化合物也可

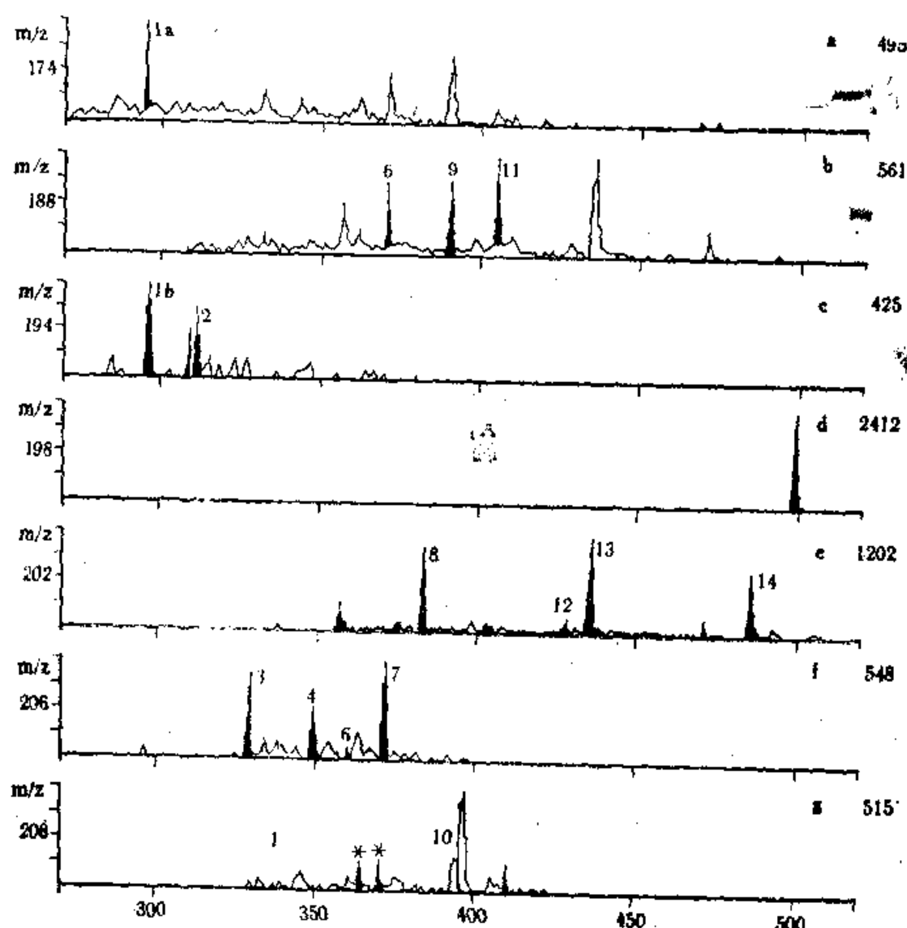


图11.2 倍半萜烃类质量色谱图

图中峰号同于图11.1和表11.2；*表示图11.1无编号但仍列入表11.2的化合物

能来自五环三萜类（例如β-香树素、别桦木醇等）的降解作用（Bendoraitis, 1975）和（或）热催化改造作用（Hayatsu等, 1987）。这组化合物中的大多数应属于陆生高等植物起源的。

具有杜松烷基本骨架的倍半萜烃类构成第二组，其中包含有5, 6, 7, 8-四氢卡达烯、去氢白菖烯、卡达烯（图11.1、图11.2和表11.2中的13—15号峰）和艾里莫芬烷与蛇床烷（无峰号）。其中大部分化合物的前身物是香精油、树脂，甚至琥珀中常见的成分（例如，Moshonas和Lund, 1970；Simoneit等, 1986；Grimalt等, 1989），这一事实证明了这组倍半萜的树脂成因。

花侧柏烯是第三组的唯一成分（图11.1、图11.2和表11.2中8号峰）。这种成分是香精油和第三纪化石树脂的特征性组成（Grantham和Douglas, 1980）。

第四组具有多甲基-1, 2-二氢化茚骨架（图11.1、图11.2和表11.2中9、12号峰）；而其它倍半萜的骨架不明，列入第五组。

3. 二萜类

所检测与鉴定的全部二萜烃类，均属于具有不同脱甲基程度、饱和度或芳构化程度的松香烷和海松烷骨架的衍生物（表11.2和图11.1、图11.3中17—26号峰）；其中大多数呈松香烷骨架类型，即有松香二烯、脱氢松香亭（18-降松香-8, 11, 13-三烯）和19-降松香-8, 11, 13-三烯、脱氢松香亭、西蒙内莉烯、杇松木烷和降松香烷、降松香三烯、降松香四烯等，这些化合物几乎展示出一整套松香烷型二萜类成岩作用（Simoneit等，1986）的连续中间产物。在这些化合物中，使用DB-5 GC柱分析时，杇松木烷与19-降松香-8, 11, 13-三烯共溢出（图11.1、图11.3中20号峰），这两个成分经人工合成标样共注GC分析得以确认，并且在m／z 256和m／z 262质量色谱图上分别有所显示（图11.3）。

仅有两个化合物具有海松烷骨架，即降海松烷和异海松二烯（图11.1、图11.3和表11.2中20号峰等）。此外，还有三个未知化合物，但未发现具贝壳杉烷和扁枝烷型骨架的二萜类。显然，上述二萜烃类全部属于典型的树脂成因化合物。

4. 二倍半萜类

饱和烃馏分中，只有脱A羽扇烷和一系列具未知骨架的 $C_{24}H_{40}$ 化合物属于二倍半萜的范畴。脱A羽扇烷（图11.1中30号峰）是高等植物生源的含氧三萜类前身物（如羽扇酮）的光化学或光(微)生物化学降解作用的产物（Corbet等, 1980；Schmitter等, 1981）。

未知结构的 $C_{24}H_{40}$ 系列由六个化合物组成，含量都很低。这些化合物的质谱上都显示出m／z 328分子离子峰和m／z 313关键离子峰（图11.4）。按其质谱开裂型式（m／z 328, 109, 177, 189, 218等）判断，可能为四环二倍半萜烯和（或）五环二倍半萜烷类。

5. 三萜类

所检测的饱和烃馏分中，三萜烃类具有饱和的或不饱和的E环分别为五员或六员环的五环三萜骨架，总体上可分成三组来讨论。

第一组是单不饱和的藿烯，其中仅有两个化合物，即30-降新藿-13（18）-烯和藿-

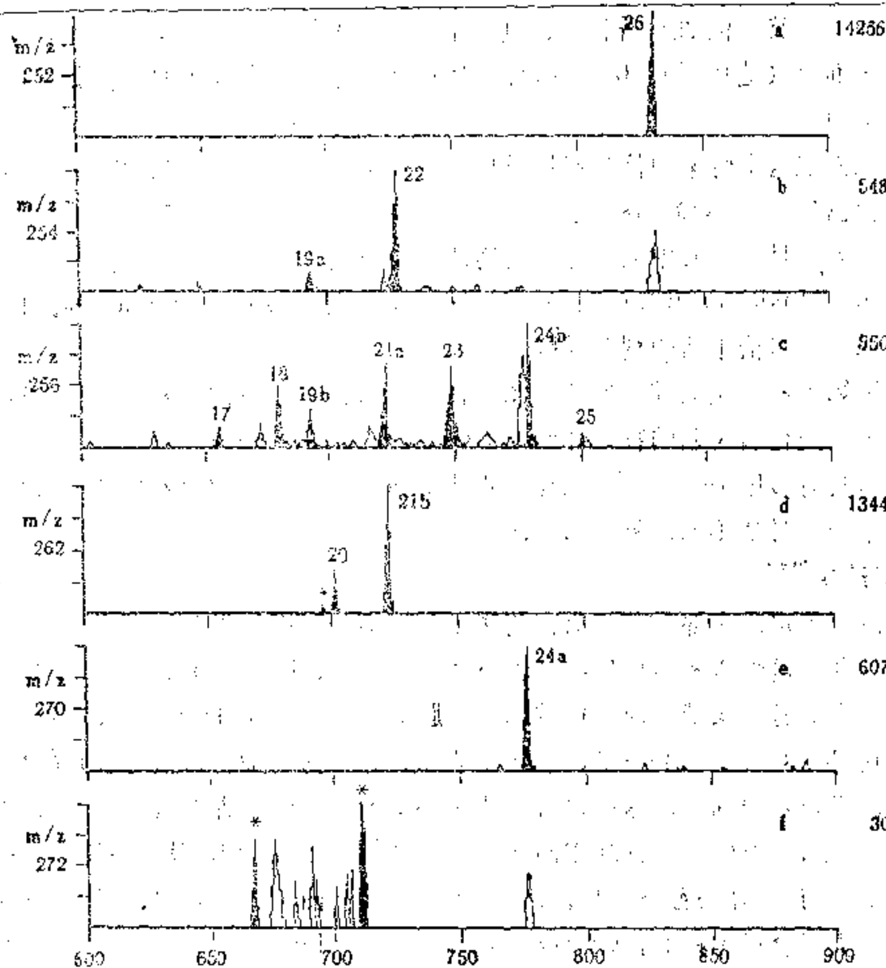


图11.3 二萜烃类质量色谱图

图中峰号同于图11.1和表11.2；*表示图11.1无编号但仍列入表11.2的化合物

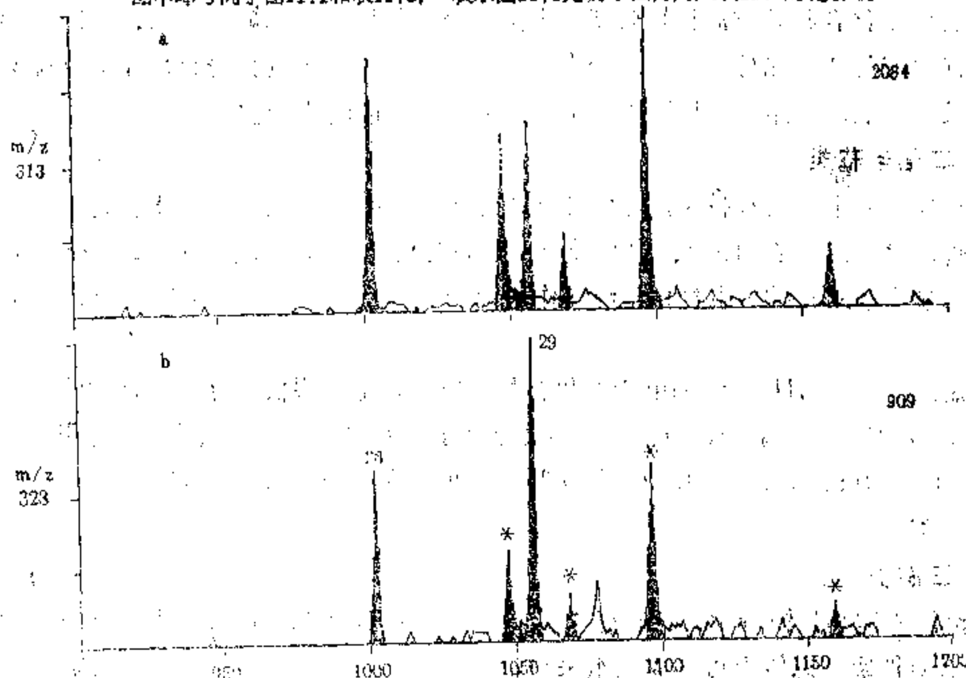


图11.4 未知的$C_{24}H_{40}$二倍半萜类质量色谱图

a). m/z 313为M^+-15碎片离子； b). m/z 328为M^+分子离子

图中峰号同于图11.1和表11.2；*表示图11.1无编号但仍列入表11.2的化合物

17（21）-烯（图11.1、图11.5和表11.2中的35a和38号峰）。虽然30-降新藿-13（18）-烯在DB-5GC柱上与奥利-13（18）-烯共溢出，但是根据GC—MS资料的质谱解释，两者仍可得以分辨。显然，30-降新藿-13（18）-烯可能是由新藿-13（18）-烯经脱甲基作用衍生的。既然文献中一般认为新藿-13（18）-烯和藿-17（21）-烯是里白烯的成岩作用产物，而里白烯在沉积环境中来源于细菌（Simoneit，1986），因此，降新藿-13（18）-烯和藿-17（21）-烯可能主要也是来源于细菌。

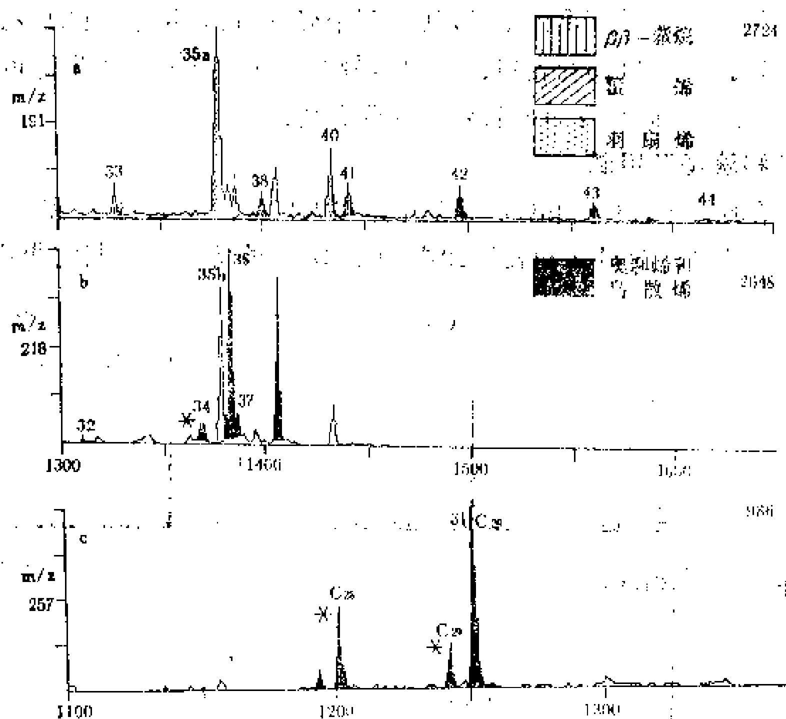


图11.5 三萜类和甾类烃的质量色谱图

三萜烯：a）m/z 191和b）m/z 218；重排甾烯：c）m/z 257；

图中峰号同于图11.1和表11.2；*表示图11.1无编号但仍列入表11.2的化合物

第二组由藿烷系列组成，包括17β（H）-22，29，30-三降藿烷和C_{29}—C_{33} 17β（H），21β(H)-藿烷；并且C_{31}^{+}升藿烷只有单一的22R构型差向异构体（图11.1、图11.5和表11.2中33，41—45号峰）。这种具有生物构型的β-藿烷系列也是公认的细菌生源和不成熟有机质的标志（Ourisson等，1979）。由于这些β-藿烷与降新藿-13(18)-烯和藿-17（21）-烯共存，而且单个的藿烯丰度至少超过藿烷两倍以上（图11.1），由此看来，C_{29}—C_{33}藿烷不可能来源一个像里白烯那样的C_{30}前身物。这个样品中的藿烷与藿烯各具不同的生源先质。这个β-藿烷系列应来源于另一个微生物前身物，例如细菌藿烷多醇（Ourisson等，1984），但是对州景褐煤说来，这个生源输入并非主要来源，以致在这种褐煤中藿烷系列并不发育。

其余的五环三萜（即非藿烷型三萜类）算第三组。这一组由奥利烷或乌散烷骨架的三萜烯组成，也包括一个羽扇烷骨架的烯烃。这些化合物有奥利-13(18)-烯、奥利-12-烯、奥利-18-烯、乌散-12-烯、羽扇-20（29）-烯和其它奥利烷型烯烃（图11.1、图11.5和表11.2中32，34，37，39，40号峰）。众所周知，这些三萜烯将会分别成为奥利

烷、乌散烷和羽扇烷的前身物，并且都是属于陆生高等植物生源的（Ekweozor等，1979；Philp，1985；Simoneit，1986）。

6．甾　类

通常在煤样中很少见甾烷的分布。这可能归诸于在甾类成岩作用期间，这些分子被优先清除或被结合进入不溶基质的原因所致（Chaffee等，1986）。然而，最近有人陆续报道了褐煤中的一些重排甾烯（Gallegos，1981；Winkler，1986）。州景褐煤的饱和烃馏分中也有三个C_{28}—C_{29}重排甾烯，其中两个确认为24-甲基-和24-乙基重排胆甾-13（17）-烯（图11.1、图11.5和表11.2中的31号峰等）。这些重排甾烯可能由于褐煤中粘土矿物的催化作用，而经受过成岩作用的改造所致。

7．烷基甲苯和烷基二甲苯

在这个饱和烃馏分中，C_{18}和C_{22}烷基甲苯以及C_{18}、C_{18}、C_{20}和C_{23}烷基二甲苯都是次要组分（图11.1、图11.6和表11.2中16、27号峰等）。在其它煤样的文献报道

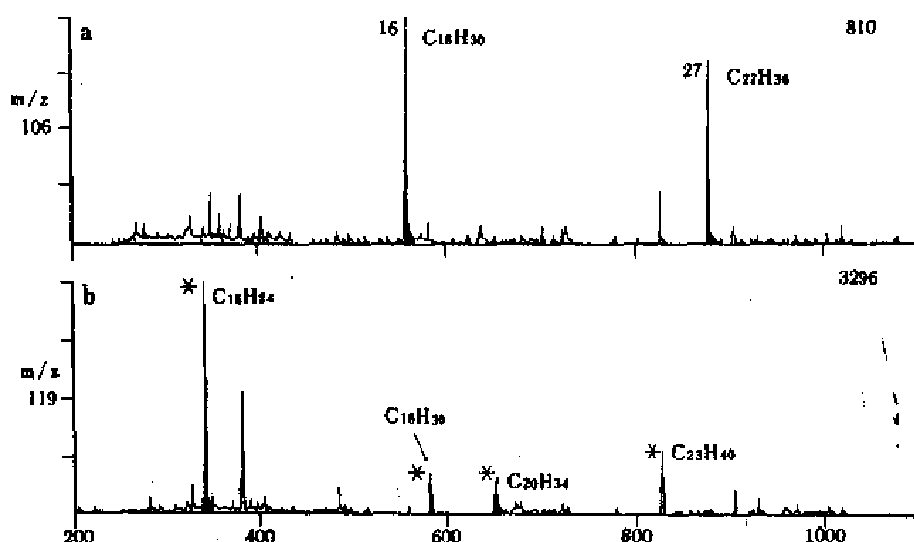


图11.6　烷基甲苯（a）和烷基二甲苯（b）质量色谱图

峰号同于图11.1和表11.2；*表示图11.1无编号但仍列入表11.2的化合物

中，也发现过相似的化合物（Baset等，1980；Gallegos，1981）。先后有人提出，现存高等植物中的各种类胡萝卜素（例如β-胡萝卜素，Gallegos，1981），以及绿硫细菌科的光合硫细菌中的微生物成分，如绿菌烯和异φ，x-胡萝卜素（Summons和Powell，1987），可作为上述烷基甲苯和烷基二甲苯的前身物。然而，在百色盆地第三纪煤系的地质条件下，对百岗组褐煤而言，绿硫细菌的贡献可能是无意义的，因为百岗组煤系是典型的淡水湖沼环境沉积，而不是高盐度环境沉积。

讨　论

1．有机质的生源输入

正如Given（1984）所陈述的那样，“解释煤岩显微组分的一个合乎逻辑的研究途径也许就是首先考虑到生物化学前身物的结构，然后再去寻找现代煤化物质中这些前身物的化学化石”。在煤岩显微组分和生物标志物研究的基础上，笔者试图进一步探索各

种生源输入对州景褐煤可溶有机物质的影响。

百色盆地州景矿第三系褐煤的煤岩组分中，腐殖组含量高达89.3%（赵师庆等，1989），是一种典型的腐殖煤，属于高等植物生源成因。这一点也为生物标志物信息所证明。

具有C_{27}，C_{29}和C_{31}优势的C_{21}—C_{35}正构烷烃通常来源于陆生高等植物的叶表皮蜡（Eglinton和Hamilton，1967）。脱A羽扇烷和所有的非藿烷型三萜烯（如羽扇-20（29）-烯，乌散-12-烯和各种奥利烯）均属典型高等植物生源，尤其是来源于双子叶被子植物生源（Chaffee等，1986）。州景褐煤具有特征性的煤岩组分树脂体和渗出沥青体，相应地树脂成因的二萜类和倍半萜类也指示裸子植物树脂和香精油的生源输入（Simoneit，1986）。此外，像紫罗烯、烷基甲苯和烷基二甲苯之类生物标志物，可能来源于光合植物的类胡萝卜素前身物，而重排甾烯起源于某种植物甾醇，两者均可具有陆生高等植物生源输入。实际上，在这种褐煤饱和烃馏分中，陆源高等植物生物标志物总量高达68.9%。

在州景褐煤堆积过程中，微生物活动也起着重要的作用。降新藿-13（18）-烯、藿-12（21）-烯和17β（H），21β（H）-藿烷系列显然来自微生物的细胞组分。但是，藿烯的碳数仅限于C_{29}和C_{30}，β-藿烷系列同系物范围从C_{27}至C_{33}（缺C_{28}），而且藿烯的丰度远远超出藿烷。因此，这些藿烷型的五环三萜类具有两种不同的生源输入，即藿烯类起源于C_{30}似里白醇的前身物，而β-藿烷系列以大于或等于C_{35}的细菌藿烷多醇作为生源先质（Ourisson等，1979，1984）此外，大小或等于C_{21}的正构烷烃应来源于细菌或藻类生源输入，就州景褐煤而言，煤岩组分中藻类体不发育，生物标志物组合中其它藻类生源生物标志物也不发育。因此C_{21}^-正构烷烃似乎主要属于细菌生源标志物。该褐煤饱和烃馏分中，细菌生源标志物总量占15.9%，充分体现了微生物（细菌）对烃类形成的生源贡献。

2. 烃类的成熟度

根据煤岩学观测，州景矿4号煤层属于腐殖型具成烃潜力的褐煤，其腐殖组反射率R_o值从0.36%至0.40%，表明其有机质处于未成熟阶段（赵师庆等，1990）。

州景褐煤的不成熟性，也为生物标志物参数所证明。长链正构烷烃明显的奇碳数优势（CPI值达3.6），不饱和二萜类（如西蒙内莉烯）、藿烯（如降新藿-13（18）-烯）和非藿烷型三萜烯（如奥利烯、乌散-12-烯和羽扇-20（29）-烯）的显著优势，以及生物构型（β-构型和单-C_{31}^{+}22R构型）藿烷的保存等，均属未成熟的明显标志。所有这些未成熟标志均与有机岩石学观测结果相符。

按照文献资料和分离结果，ten Haven和Rullkötter（1988）提出了一个奥利烯的成岩作用历程。作为从前身物（如蒲公英赛-14-烯）经成岩作用生成的第一个异构体，奥利-12-烯迅速发生异构化作用而转化成奥利-13（18）-烯、奥利-12-烯和奥利-18-烯的混合物，其中$\Delta^{13(18)}$和Δ^{18}异构体均比Δ^{12}异构体在热力学上更稳定。主要是奥利-18-烯，其次是奥利-13（18）-烯，在随后可能发生的加氢作用中，进一步转化成18α(H)-和18β（H）-奥利烷。在州景褐煤的实例中，奥利-12-烯的前身物已不复存在，而18α（H）-和18β（H）-奥利烷也尚未形成。只有三种奥利烯的混合物存在，奥利-13(18)-烯、奥利-12-烯和奥利-18-烯的丰度比率为1.9：1：1，这也表明该饱和烃馏分中烃类

还是不成熟的。

3. 生物标志物组合的特殊性

与文献中报道的褐煤生物标志物分布比较，州景褐煤的生物标志物组合有其特殊性，树脂成因的二萜类和倍半萜类、叶表皮蜡衍生的长链正构烷烃，以及较低丰度的陆源三萜类是其生物标志物组合的特征性组分。考虑到同一褐煤芳烃馏分中，惹烯和西蒙内莉烯的突出丰度优势，看来树脂和蜡质的贡献，对于未成熟煤成烃的形成，将会具有特殊的重要意义。

在文献中也有少数相似的实例可作借鉴。一种怀俄明褐煤的挥发烃生物标志物组合也具有西蒙内莉烯和二氢杜松烯的优势，似乎与州景褐煤相似（Hayatsu等，1978）；但是由于其缺乏较高温度馏分的分析资料，不能作进一步的比较。另一个实例是加拿大马更些三角洲盆地的白垩至第三系原油与有关的褐煤树脂体。这种原油饱和烃馏分以二萜烷（如山达海松烷和降海松烷）和正构烷烃占突出优势，而且树脂体中也显示出同种二萜烷的高丰度（Snowdon，1978）。然而，州景褐煤的生物标志物组合中，部分芳构化的和降解脱甲基的二萜类，要比马更些盆地的油和源岩更为富集；这似乎表明两者在早期芳构化作用中的差别。

州景褐煤的生物标志物组合，与前文所述的民主德国褐煤极为不同(Hazai等,1986、1988、1989)。民主德国褐煤中，通常二萜类并非重要的成分，其二萜类中不仅有三环的海松烷和松香烷，并且也有四环的贝壳杉烷和海松烷，后者隐喻着罗汉松科和南洋杉科针叶树叶树脂的额外贡献，而这些四环二萜烷骨架在州景褐煤中根本未发现。上述差异可能指示这两个生物标志物组合间，存在着古植物群落上的明显生源差别。此外，民主德国褐煤具有一个异常的藿烷系列分布型式，可能标志其存在着特殊的前身物或成岩作用过程，州景褐煤则具有双重藿烷骨架的前身物（C_{30}里白醇和C_{35}^{+}细菌藿烷多醇）。

结　论

(1) 广西百色盆地州景矿第三系褐煤的生物标志物组合，以树脂成因的二萜类和倍半萜类烃、叶表皮蜡衍生的长链正构烷烃以及较低丰度的陆源三萜烯为特征。

(2) 全部陆生高等植物生源输入的生物标志物含量占总饱和烃馏分的68.9%，而在同一馏分中，微生物的贡献只占15.9%。

(3) 根据煤岩学观测和生物标志物参数，州景褐煤中的烃类仍是未成熟的。

(4) 对于褐煤中未成熟烃类的形成，高等植物的树脂和蜡质是特别重要的成烃母质。

致谢　赵师庆教授、钟宁宁讲师和熊波工程师在煤岩学研究方面给予合作，王培荣教授、赵红工程师、O.E.Kawka博士和R.N.Leif先生协助进行色质分析工作，谨致谢意。

参 考 文 献

Achari, R. G. et al., 1973, Chem. Geol., No. 12, p. 229—234.

Albaigés, J., 1980, Advances in Organic Geochemistry, 1979, p. 19—28. Pergamon Press.

Bendoraitis, J. G., 1974, Advances in Organic Geochemistry 1973, p. 209—224, Editions Technip.

Brooks, J. and Shaw, G, 1968, Nature, Vol. 219, p. 532—533.

Budzikiewicz, M.et al., 1969, J. Am. Chem. Soc., Vol. 85, p. 3688—3699.

Chaffee, A. L. et al., 1986, Biological Biomarkers in the Sedimentary Record, p. 311—345. Elsevier.

Corbet, B. et al., 1980, J. Am. Chem. Soc., Vol. 102 p. 1171—1173.

Douglas, A. G. and Grantham, P. J., 1974, Advances in Organic Geochemistry 1973, p. 261—276. Editions Technip.

Eglinton, G.et al., 1966 Advances in Organic Geochemistry 1964, p.41—74.Pergamon Press.

Eglinton, G. and Hamilton, R., 1967, Sciences, Vol.156, p.1322—1335.

Ekweozor, C. M. et al., 1979, Chem. Geol., Vol. 27, p. 29—37.

Fu, J.et al., 1987, Abstracts of 13th International Meeding on Organic Geochemistry, p. 291.

Gallegos, E. J., 1981, J. Chromatogr. Sci., Vol. 19, p. 156—160.

Gallegos, E. J., 1981, J. Chromatogr. Sci., Vol. 19, p. 177—182.

Given, P. H., 1984, Coal Science, Vol. 3, p. 63—252. Academic Press, Inc.

Grantham, P. J. and Douglas, A. G., 1980, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 44, p.1801—1804.

Grimalt, J. O., et al., 1988, Org. Geochem., Vol. 13, p. 677—690.

Hagemann, H.W.and Hollerbach, A., 1980, Advances in Organic Geochemistry 1979, p. 631—638. Pergamon Press.

Ten Haven, M. L. and Rüllkötter, J., 1988, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 52, p.2543—2548.

Hayatsu, R. et al., 1978, Fuel, Vol. 57, p. 541—548.

Hayatsu, R. et al., 1987, Org. Geochem., Vol. 11, p. 245—250.

Hazai, I. et al., 1986, J. Chromatogr., Vol. 367, p. 117—133.

Hazai, I. et al., 1988, Fuel, Vol. 67, p. 973—982.

Hazai, I. et al., 1989, Fuel, Vol. 68, p. 49—54.

Karliner, J. and Djerassi, C., 1966, J. Org Chem., Vol. 31, p. 1945—1956.

Moldowan, J. M. and Seifert, W. K., 1979, Science, Vol. 224, p. 169—171.

Moshonas, M. G. and Lund, E. D., 1970, Flavour Ind., Vol. 1, p. 375—378.

Noble, R. A. et al., 1985, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 49, p. 2141—2147.

Ourisson, G. et al., 1979, Pure Appl. Chem., Vol. 51, p. 709—729.

Ourisson, G. et al., 1984, Scient. Amer., Vol. 251, p. 44—51.

Philp, R. P., 1985, Fossil Fuel Biomarkers—Application and Spectra, Elsevier.

Philp, R.P., 1985, Mass Spectrometry Reviews, Vol. 4, p. 1—54.

Schmitter, J. M. et al., 1981, Geochim. Cosmochim.Acta, Vol. 45, p. 1951—1955.

Simoneit, B. R. T., 1986, Biological Markers in the Sedimentary Record, p. 43—99.Elsevier.

Simoneit, B. R. T. and Mazurek, M., 1982, Atmospheric Environment, Vol. 16, p. 2138—2159.

Simoneit, B. R. T. et al., 1986, Advances in Organic Geochemistry 1985, p. 877—889, Pergamon Press.

Snowdon, L. R., 1978, Organic Geochemistry of Upper Cretaceous/Tertiary delta Complexes of the Beaufort—Mackenzie Sedimentary Basin, Northern Canada, Ph. D. thesis, Rice University.

Snowdon, L. R. et al., 1986, Fuel, Vol. 65, p. 459—472.

Streibl, M. and Herout, V., 1969, Organic Geochemistry —— Methods and Results, p.401—425, Springer.

Thomas, B. R., 1969, Organic Geochemistry——Methods and Results, p. 599—618, Springer.

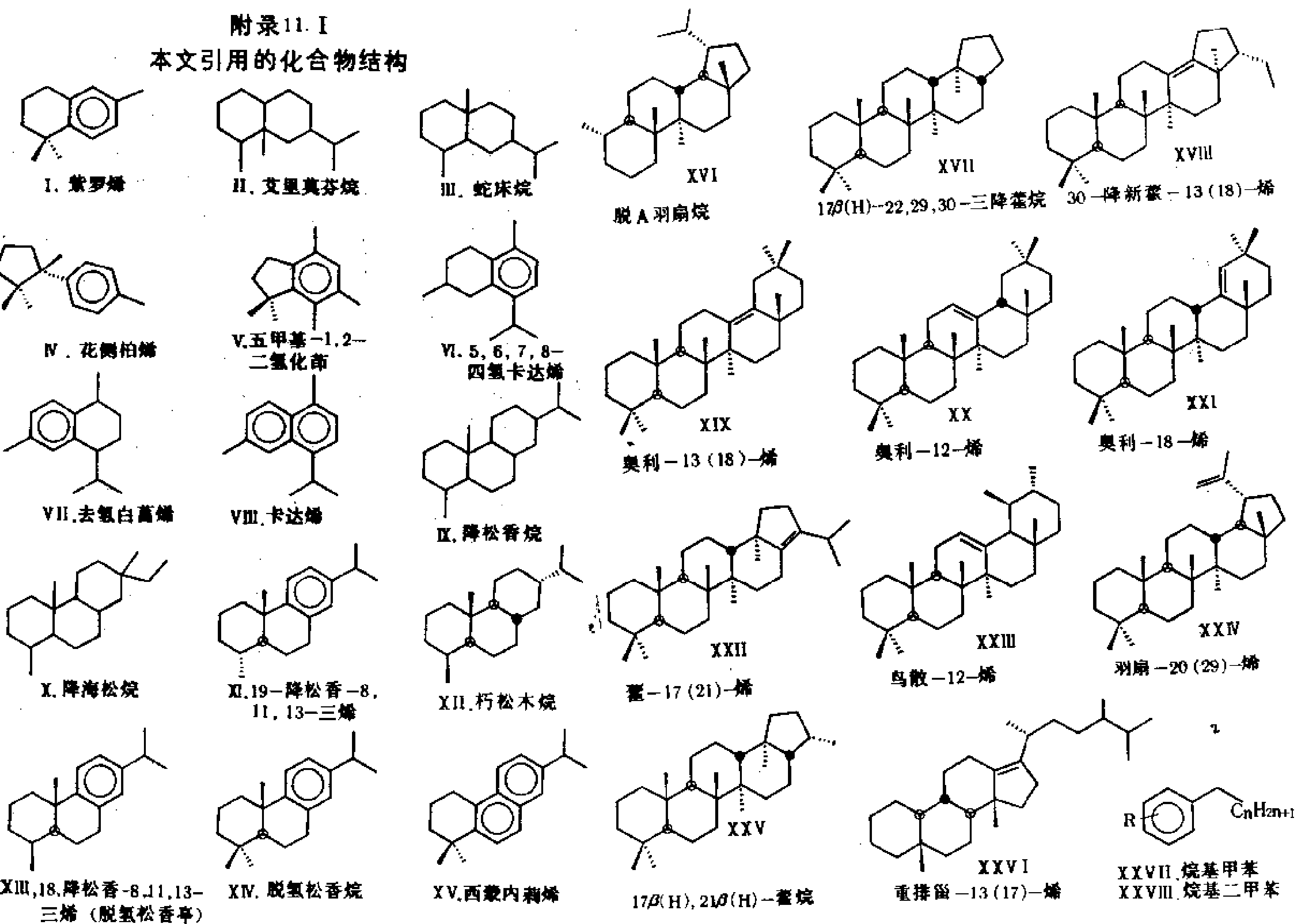
Wang, T. -G. et al., 1988, Lacustrine Petroleum Source Rocks, p. 309 — 325, Blackwell Scientific Publications.

Winkler, E., 1986, Advances in Organic Geochemistry 1985, p. 617—624, Pergamon Press.

Wollrab, V. and Streibl, M., 1969, Organic Geochemistry——Methods and Results, p. 599—618, Springer.

Zhao, S. -Q. et al., 1990, Fuel, Vol. 69, p. 4—11.

附录11.I
本文引用的化合物结构



12 树脂成烃的地球化学研究

——兼论我国第三系未成熟—低成熟煤成烃资源

王铁冠 钟宁宁

基于加拿大波弗特—马更些盆地等地发现树脂体成因未成熟—低成熟煤成烃的事实，以及目前对树脂体生源生物标志物的成因、组成与结构的认识，本文运用有机地球化学(主要是生物标志物)和煤岩学方法，对我国12个第三纪煤盆地作了抽样调查和对比研究，找到了我国的“波弗特—马更些型”烃源岩，并探讨了进一步寻找树脂体成因未成熟—低成熟油气资源的可行性及其前景。

问题的由来

自从石油“液态窗”概念问世以来，干酪根热降解晚期生油理论，已经广泛地为石油地质界所接受，并且确实卓有成效地应用于世界各地的油气资源评价与勘探实践。但是，日积月累的事实证明，干酪根生烃理论是一个主要的，但是绝非唯一的成烃模式。世界上已有多处地区发现未成熟烃类资源的事实，向现有的干酪根晚期成烃理论提出了挑战，而第三系树脂体成因未成熟—低成熟油气的发现与证实，则是其中一个典型事例。

经多年油气勘探实践，60年代后期，首先在加拿大波弗特—马更些三角洲盆地（Beaufort—Mackenzie Delta Basin）的白垩第三纪地层中，发现了商业性天然气、凝析油和环烷基原油，其中湿气储量超过$1120\times10^8m^3$，原油储量约为2500×10^4（Snowdon和Powell，1982）。从文献中发表的烃源岩气相色谱图来看，该区烃源岩（泥岩、页岩和煤的岩屑）抽提物与原油的饱和烃均以正构烷烃与未分辨的环烷烃为主，普遍具有显著的姥鲛烷优势，姥植比可达2—7.4。在钻探井深713.2—3483.9m区间的含煤岩屑和部分页岩岩屑中，饱和烃馏分以典型树脂生源的二萜烷类（主要是山达海松烷和降海松烷，可能还有西蒙内莉烯）占绝对优势，以及C_{22}^+长链正构烷烃含量较低却具有明显的奇碳数优势(OEP值达1.61—10.99)为特征；同时在一部分原油中，仍保存着明显的二萜烷类，也具有高姥植比、低C_{22}^+正构烷烃含量的特点。此外，烃源岩的干酪根有机显微组分中，树脂体含量高达5—15%（Snowdon，1978，1980；Snowdon和Powell，1982）。正是通过这种原油与烃源岩的生物标志物相关对比和对干酪根有机组分的研究，Snowdon（1978）提出：树脂体作为原油的可能油源；根据原油与凝析油的全油C、H稳定同位素δ值、轻馏分石蜡指数I和庚烷值，以及部分原油中二萜烷类的

存在，Snowdon和Powell（1982）确定这些原油和凝析油均属于未成熟—低成熟油，其成熟度与产油地层一致，烃源岩镜质体反射率R_0为0.45—0.60%。因此，加拿大波弗特—马更些盆地白垩—第三系原油、凝析油和天然气成为树脂体成因未成熟—低成熟油气的典型代表。

继波弗特-马更些盆地之后，除了其它加拿大沉积盆地（如艾伯塔、斯弗德鲁普盆地等）之外，在印尼婆罗洲的下中新统、新西兰的中新统和上新新统、南阿拉斯加库克湾的中—上新统和地中海东南海岸平原以色列境内的中新统，均发现了这种“未成熟”环烷基原油或凝析油与天然气。

此外，80年代初，英国石油公司还在印尼和南中国海海域的第三系地层中，发现一系列含相当丰度树脂成因三萜烷类（双杜松烷及其多种异构体）的原油。经采用东南亚煤系地层被子植物“化石树脂”热模拟实验证实，这类C_{30}化合物是两个C_{15}倍半萜（如杜松烷）热聚合的产物，确属树脂倍半萜的衍生物（Grantham等，1983）。这种原油也可能与波弗特—马更些盆地的原油、凝析油相似，俱属树脂成因烃类，但两者的树脂植物生源类型与成熟度均有差别，也不排斥被子植物树脂成因原油经历进一步热熟化过程合成双杜松烷的可能性。

据统计，我国陆地部分的第三纪含煤盆地总数达80个以上，主要分布于东北地区、太行山以东的华北地区、东南沿海地区、滇黔桂地区和西藏；此外，我国沿海海域的东海、珠江口及琼东南盆地，第三纪沉积中煤系地层也很发育。上述含煤盆地及煤系地层中，也不乏富含树脂体者。而且，多数第三纪煤系的煤化程度（或有机成熟度）都不高，普遍为褐煤，也见有长焰煤。因此，完全具有形成树脂体成因未成熟—低成熟煤成烃的可能性。事实上，南海琼东南盆地产13—1气田的伴生凝析油中，就富含以双杜松烷为代表树脂化合物。

树脂体的生源与化学组成

根据对植物的280个科和338个属的统计结果，其中10%的科和25%的属都能够合成明显数量的树脂，属于产树脂的维管植物。这些植物中，有2／3的科属是热带植物，而且全部温带针叶树的属也都分泌树脂。无论裸子植物，还是被子植物，都具有分泌树脂的功能。但是，从分泌树脂的数量上来看，裸子植物中的松科和南洋杉科似乎是最重要的树脂维管植物（Langenheim，1969）。

树脂形成于通常沿树脂植物的圆形吐窝或囊状体和细长的树脂道排布的薄壁组织细胞中。这些产出树脂的分泌腔可能出现于树脂植物的任何部位。例如，树叶、嫩枝、球果、树皮和心材等部位均可分泌出显著数量的树脂。但是，各种树脂植物的树脂分泌腔部位可随属种而有变化。

树脂随树脂植物的堆积而埋藏地下，在泥炭化和煤化作用过程中，由于其本身具有较强的抗氧化降解和抗微生物分解能力，而得以保存，并在煤系沉积中转化成化石树脂或树脂体，甚至在一定条件下还可富集成矿。例如，新西兰一个面积为$2\times10^4km^2$的南方贝壳杉(*Agathis austalis*)林区内，地下沉积物中埋藏着50×10^4t化石树脂，构成具开采价值的“树胶田”（Thomas，1969）。通过逐步的埋藏与聚合，树脂石化成树

脂体，而成为含煤沉积物中重要的有机显微组分。事实上，高等植物的树脂、蜡质、香脂、乳胶和油脂等生源组分，经煤化作用都可石化成圆形、长圆形、椭圆形及长条形等颗粒形状的树脂体（Teichmüller，1982）。通常树脂体在煤层或沉积物中分布不均，大小不一，颗粒大者，肉眼可见，称之为琥珀，已知最大的琥珀集合体重达34磅（即15.4kg）；细微的树脂体颗粒，光学显微镜下都不能分辨。

在化学成分与分子结构上，树脂由挥发性和非挥发性的萜类馏分组成。挥发性馏分包含单萜、倍半萜和二萜烯类；这些成分在树脂植物中很容易丧失，仅有少部分可能封闭于非挥发性馏分中保存于树脂体中。非挥发性成分则主要由不饱和的二萜烯酸类组成，有时还有三萜烯酸类，此外可能有醇类、醛类、酯类和称为树脂素的不皂化中性物质，以及少量非萜类物质（Langenheim，1969）。不同类别的树脂植物，甚至同一树脂植物的不同部位，所分泌的的树脂的化学组成与分子结构，可能具有不同程度的差异。被子植物，如裂榄科（Burseraceae）和芸香科（Rutaceae）的树脂以具有α-香树素骨架的五环三萜醇为特征；裸子植物松柏目（Coniferales）树脂主要由松香烷型和(或海松烷型骨架的各种不饱和三环二萜酸类所组成（Langenheim，1969），而南洋杉科）Araucariaceae树脂则可包含半日花烷型双环二萜酸（如Agathic acid[①]和信息酸）与松香烷型和海松烷型三环二萜酸（如松香酸和山达海松酸），其相对含量因植物属种不同而异（Tomas，1969），甚至在罗汉松科Podocarpaceae、南洋杉科Araucariaceae和柏科Cupressaceae的叶树脂中，还具有特征性的贝壳杉烷[1)]型骨架的四环二萜烯类（Noble等，1985），例如，南洋杉科的南方贝壳杉*Agathis austalis*树脂就以贝壳杉二羧酸和较少量高度氧化的贝壳杉醇酸为特征（Langenheim，1969）。

诚然，从树脂演化到树脂体，化学组成会发生相当大的变化。但是，由于树脂酸类化学结构的稳定性，树脂体仍然继承并保存了各种树脂酸类的基本骨架类型。随着埋藏环境温度和压力的增高，树脂体还会产生进一步的变化，其中最重要的是脱羧—加氢转化成环状二萜烷（如松香烷、海松烷、贝壳杉烷和扁枝烷等），或者脱羧—芳构化，向各种芳香二萜类转化（如脱氢松香烷、西蒙内莉烯和惹烯等）。显然，无论树脂，还是树脂体，其化学组成、分子结构和聚合程度都要比干酪根简单得多，各种树脂酸、醛和醇类前身物转化成烃类所必须的活化能和热力学条件，也较干酪根成烃的条件低得多。因此，当干酪根尚处于未成熟—低成熟阶段时，树脂体组分可在低温反应条件下率先形成烃类（Lane和Jackson，1980；Snowdon和Powell，1982）。

褐煤树脂体成烃的依据

为探索在我国寻找“波弗特-马更些型”树脂体成因未成熟—低成熟煤成烃资源的可能性，笔者等对我国第三纪煤系烃源岩作了抽样调查研究。据韩德馨、杨起（1979）统计，我国陆地上第三纪含煤盆地总数约为80个（图12.1）；此外，近海海域，特别是

①Agathic acid是一种双环二萜酸，曾译作“贝壳杉酸”，其英文名称来源于贝壳杉属的拉丁文学名*Agathis*，贝壳杉烷(Kaurane)则是一种四环二萜烷，其英文名称取自毛利语Kauri，意指南方贝壳杉*Agathis australis*，有时也泛指贝壳杉属。Agathic acid和贝壳杉烷中译名相似，但分子结构迥异，考虑到贝壳杉烷一词已广泛应用，为避免混淆，此处对Agathic acid暂沿用英文原名——笔者注。

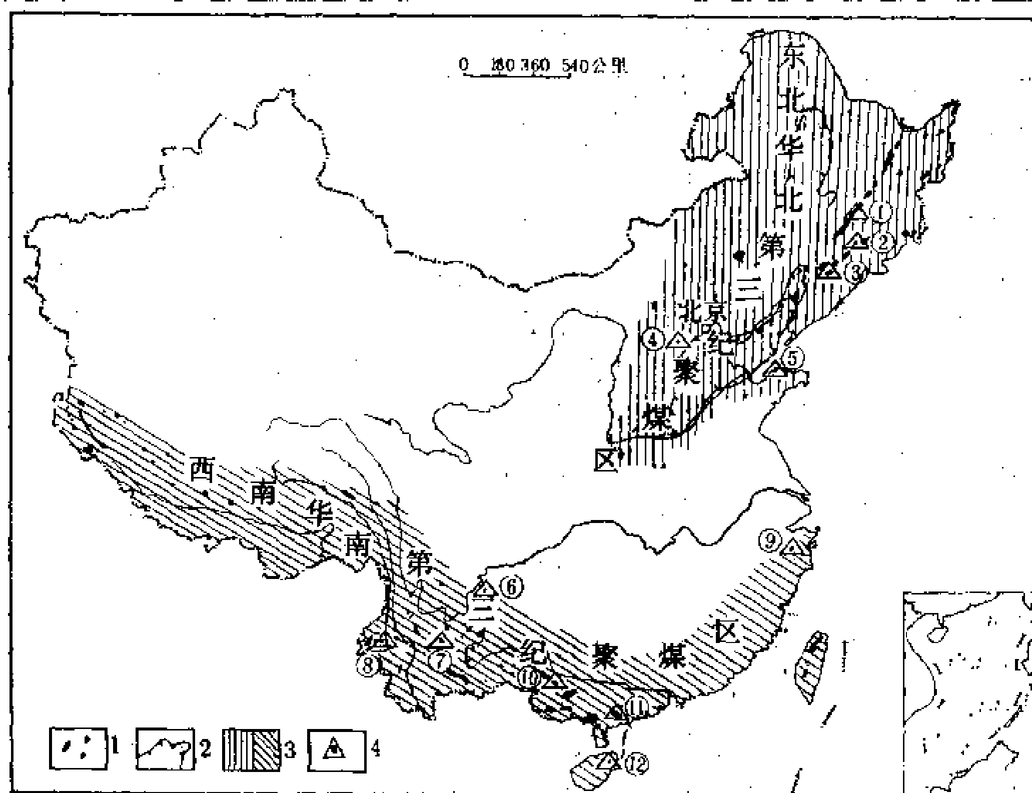


图12.1　我国第三纪煤盆地分布略图
（据韩德馨、杨起，1979；略有变动）
1—煤盆地；2—大型坳陷和断陷盆地；3—聚煤区；4—本文抽样调查点；
①吉林舒兰；②吉林桦甸；③辽宁抚顺；④山西繁峙；⑤山东黄县⑥云南昭通；
⑦云南楚雄；⑧云南龙陵；⑨浙江天台；⑩广西百色；⑪广东茂名；⑫海南长昌

东海、珠江口和琼东南等沉积盆地，也有第三纪煤系发育；其中有的煤系确认为主要烃源岩（如，珠江口的恩平组），有的盆地已找到煤成烃资源（如，琼东南盆地崖13-1气田）。这些第三系煤有机成熟度低，褐煤普遍发育，可能成为烃源岩，生成未成熟—低成熟烃类。因此，笔者等从吉林到海南，自云南至浙江，选择了12个煤盆地取样进行有机地球化学和煤岩学研究。这次抽样的盆地数占我国陆地上第三系煤盆地总数的1／8以上，其中山东黄县、广西百色、山西繁峙、广东茂名和吉林桦甸的褐煤中，显微镜下鉴定的树脂体，无论按煤中有机组分统计，还是按全岩体积计算，含量均达到5％以上，超过波弗特-马更些盆地第三系烃源岩树脂体含量的下限标准。

抽样的煤系地层样品包括腐殖型褐煤、炭质泥岩、泥岩、油页岩和腐泥煤（藻煤和胶泥煤等）。除少部分泥岩和油页岩样品外，多数样品的抽提物均呈现出高非烃(24.0—70.3％)、高芳烃(12.4—34.2％)、低饱和烃（4.1—18.9％）和低沥青质含量（2.6—28.8％）的特点。低饱芳比（<1），固然是煤系地层抽提物和煤成烃的普遍特征（王铁冠，1980）。高非烃和低沥青质含量，则可能反映未成熟煤系地层成烃母质（例如，树脂体）的有机分子，尚未达到像干酪根那样的高聚合程度。尤其是，在黄县、百色、繁峙、茂名和桦甸等五个树脂体含量较高的煤盆地中，褐煤抽提物的总烃含量为124.5—9635ppm。无论按照国际上哪一家石油公司或研究院所的评价标准，这么高的总烃含量均应划入“良好”—“罕见”烃源岩的评价级别。即使考虑到煤岩组分微

孔系统的吸附效应对排烃的影响，含烃丰度这么高的褐煤，也应归于有效烃源岩之列。在富集树脂体的未成熟—低成熟褐煤中，如此高的总烃含量，势必与分子聚合程度不高、成烃过程活化能低的有机组分（如树脂体）相关。

抽样的褐煤中，有机显微组分总量较高（一般为煤的81—97%），其中以腐殖组为主（含量占全岩体积的60—92%），含有相当数量的壳质组分（可达14—24%），而腐泥组与惰性组含量极低（一般各占0—7%）。壳质组组分主要有壳屑体、树脂体、角质体、孢子体等，除此以外，还有由树脂体派生的渗出沥青体（图版1.5）。值得注意的是，此时和树脂体共生的角质体、孢子体等壳质组分并没有渗出沥青体形成。这类渗出沥青体与大量树脂来源的生物标志物同时并存于褐煤之中，其显微荧光特征揭示了它自身的固体沥青属性，并且是母源物质（树脂体）未成熟时期的产物（Zhao等，1990）。如果说渗出沥青体的存在是烃类原地生成的显微指示特征（Teichmüller，1974，1986），那么，与树脂体直接有关的渗出沥青体则可能是褐煤（未成熟源岩）中未成熟石油生成和运移的证据。

腐泥组组分包括藻类体、沥青质体和矿物沥青基质。壳质组与腐泥组是公认的富氢显微组分，并且是最重要的成烃母质。但是，“壳质组+腐泥组”含量与抽提物中总烃含量之间，未发现明显的相关性（图12.2a）；而烃源岩中树脂体含量，却与总烃含量呈明显的正相关性，特别是在含树脂体较丰富的褐煤中尤为明显（图12.2b）。这表

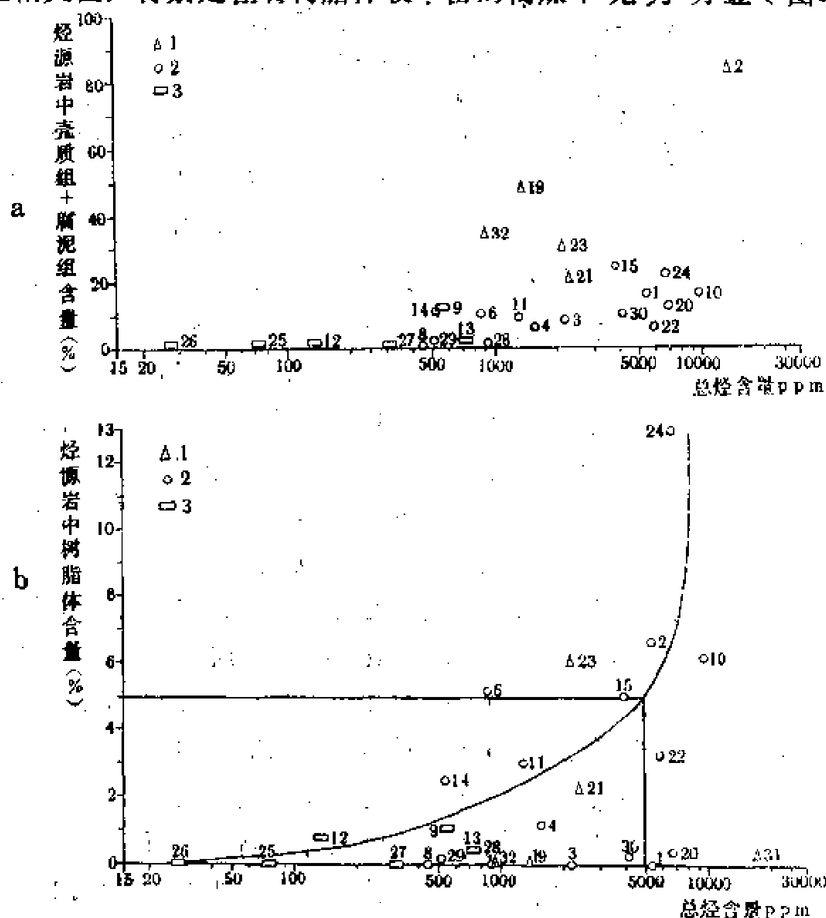


图12.2 煤岩显微组分与总烃含量的相关性

1—腐泥煤和油页岩；2—煤系泥质岩类；3—腐殖型褐煤

明，在未成熟阶段，除树脂体等个别组分外，壳质组与腐泥组中各种富氢组分，尚未达到各自的成烃门限，还未对样品中分散烃类的形成作出贡献；只有树脂体等个别组分，由于分子聚合程度不高，活化能较低，可通过低温热反应转化成烃类，因此构成未成熟烃类的成烃母质。鉴于图12.2b中，随着树脂体含量从0增加到约13%，总烃含量可增大3个数量级，特别是在树脂体含量5%以上，总烃含量骤增，恰好这一个数值也是波弗特-马更些盆地未成熟烃烃源岩的树脂体含量下限值；因此，可考虑将树脂体含量5%，作为这种树脂体成因未成熟烃有效烃源岩的临界值。此外，图12.2b中，处于上述临界值以上的样品，R_o下限值为0.24—0.35%，据此判断，树脂体的低温成烃过程，当始于煤化作用或成岩作用的早期。

我国第三纪煤系抽样的Rock-eval热解分析结果，热解烃量S_2值均较高，而可溶烃量S_1值则非常低，两者相差竟达1至2个数量级。这与文献报道的煤热解数据是一致的（例如，Durand和Paratle，1983；Verheyen等，1984）。因此，这些煤系样品的产油潜量$P_g = S_1 + S_2$，主要由S_2值构成，代表样品中干酪根进一步热解后的潜在产烃能力，并不明确体现已经生成的未成熟烃类的产率。有趣的是，几乎所有抽样样品的"壳质组+腐泥组"含量，均与产油潜量P_g呈良好的正相关关系（图12.3a），这些样品的树脂体含量与产油潜量的相关性反而较差(图12.3b)。实际上，对这些未成熟样品的尚未达到产生热解烃量S_2的热演化程度，热解分析测定的S_2和P_g值是对这些未成熟煤系样品"未来"熟化过程的热模拟数据，标志着壳质组和腐泥组富氢组分对"未来"成烃过程的贡献。在"未来"成烃过程中，树脂体的贡献不是主要因素。这一认识与国内外树脂体热模拟实验结果不谋而合（贾蓉芬等，1987；Lewan和Wylliams，1987），这些热模拟实验的产物为萘和茚等低环数液态烃和大量气体，而这些成分并非世界各地原油的主要成分。因此，树脂体的成烃意义，主要表现于未成熟阶段生成液态烃类。进入成熟阶段后，它主要产生气态烃类，但是此时树脂体对石油的贡献，已为其它富氢组分的产物所"掩盖"。鲍威尔（1984）也指出，富含树脂体的陆相有机质，可能是镜质体小于0.55%R_o的情况下环烷基石油的来源，也可能是当镜质体大于0.55%R_o时，凝析油的来源。

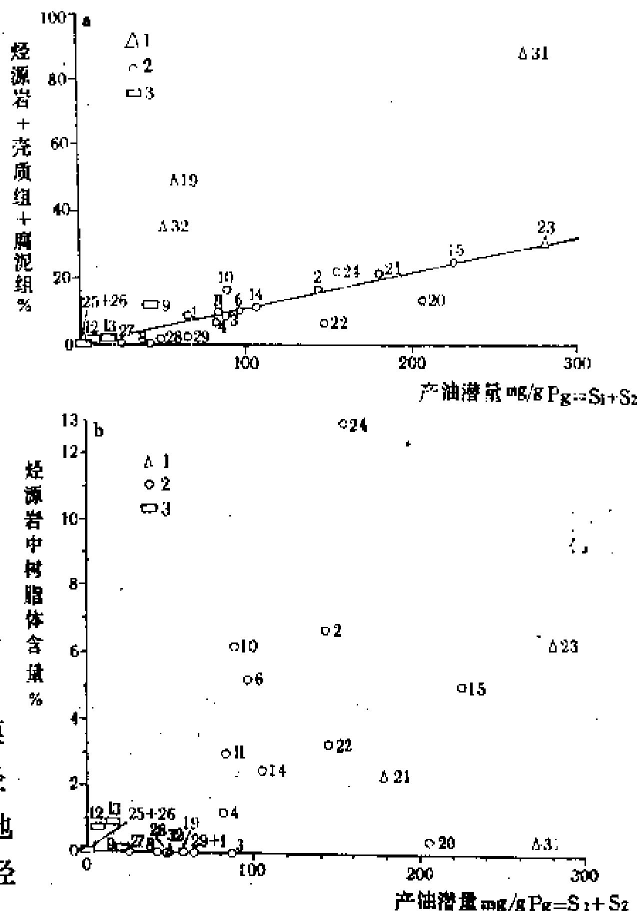


图12.3　煤岩显微组分与产油潜量的相关性
1—腐泥煤和油页岩；2—煤系泥质岩；3—腐殖型褐煤

烃源岩的生物标志物特征

树脂体对未成熟—低成熟煤成烃的贡献，也体现在其烃源岩和原油的生物标志物组成特征上。波弗特-马更些盆地烃源岩抽提物和部分原油的饱和烃馏分中，不仅具高姥植比(可达7.4)的类异戊二烯烃和高OEP值（可达10.99）的n-C_{22}—n-C_{35}长链正构烷烃（图12.4），而且也显示出典型树脂生源的二萜烷生物标志物异海松烷，即山达海松烷（图12.4中15号峰）、降海松烷（12号峰）和松香烷骨架B、C环芳构化的西蒙内莉烯（？，19号峰）的显著优势（图12.4a和b）。但是，随着埋藏加深和成熟度增长，烃类进一步熟化，深处烃源岩的饱和烃馏分中，二萜类优势可能消失，从而突出了一般煤成油的姥鲛烷优势和高姥植比的特征（图12.4c）。

我国第三纪煤系中，富含树脂体的黄县和百色褐煤饱和烃馏分生物标志物组成，与

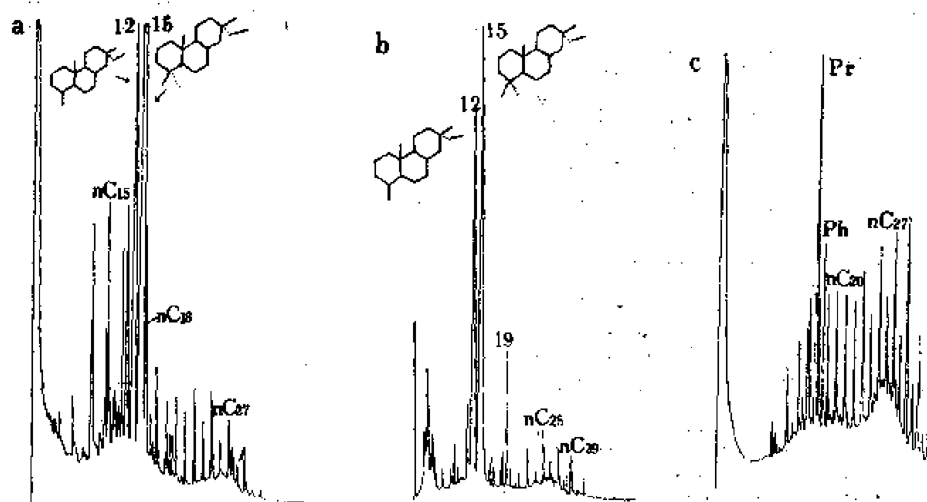


图12.4　加拿大波弗特-马更些盆地烃源岩饱和烃馏分气相色谱图

a—Kumak J-06井，井深2359.2m（据Snowdon，1978）；b—Toapolok O—54井，井深2953.5m；B—44井，井深2953.5m（据Snowdon，1980）；C为Netserk；图中峰号与图12.3相同；Pr为姥鲛烷；Ph—植烷；n-Ci—正构烷烃（i）为碳数

波弗特-马更些盆地未成熟—低成熟烃源岩之间，具有高度的相似性(图12.3a—c)。这些样品中，树脂成因生物标志物的优势更为突出，但是，在不同样品中，二萜类树脂化合物显示出不同的芳构化程度。与波弗特—马更些盆地烃源岩一样，黄县含琥珀褐煤也以异海松烷（图12.5a中15号峰）占绝对优势，其次还有松香烷（17号峰），脱氢松香烷（18号峰）、西蒙内莉烯（19号峰）和降海松烷（10、12号峰）；这种生物标志物组成的相似性，意味着黄县含琥珀褐煤可能具有“波弗特—马更些型”未成熟烃源岩的树脂体成烃条件。黄县含琥珀褐煤中，n-C_{12}—n-C_{35}正构烷烃也很发育，且具有n-C_{29}、n-C_{27}和n-C_{25}的明显奇碳数优势，CPI值达2.67，既反映高等植物蜡质的生源贡献，也表明这种烃类的未成熟性质。此外，相当丰度细菌生源αβ-藿烷系列生物标志物的存在，尤以C_{31}22R-构型升藿烷（32号峰）居突出优势，显著地超过其22S-构型立体异构体(31号峰)；这种藿烷立体构型特征也体现出烃类的未成熟—临界成熟性，并且与该褐

煤腐殖组的实测R_o值0.51%相符。

对上述黄县含琥珀褐煤中所含琥珀的单独分析结果（图12.5b），同样显示出树脂

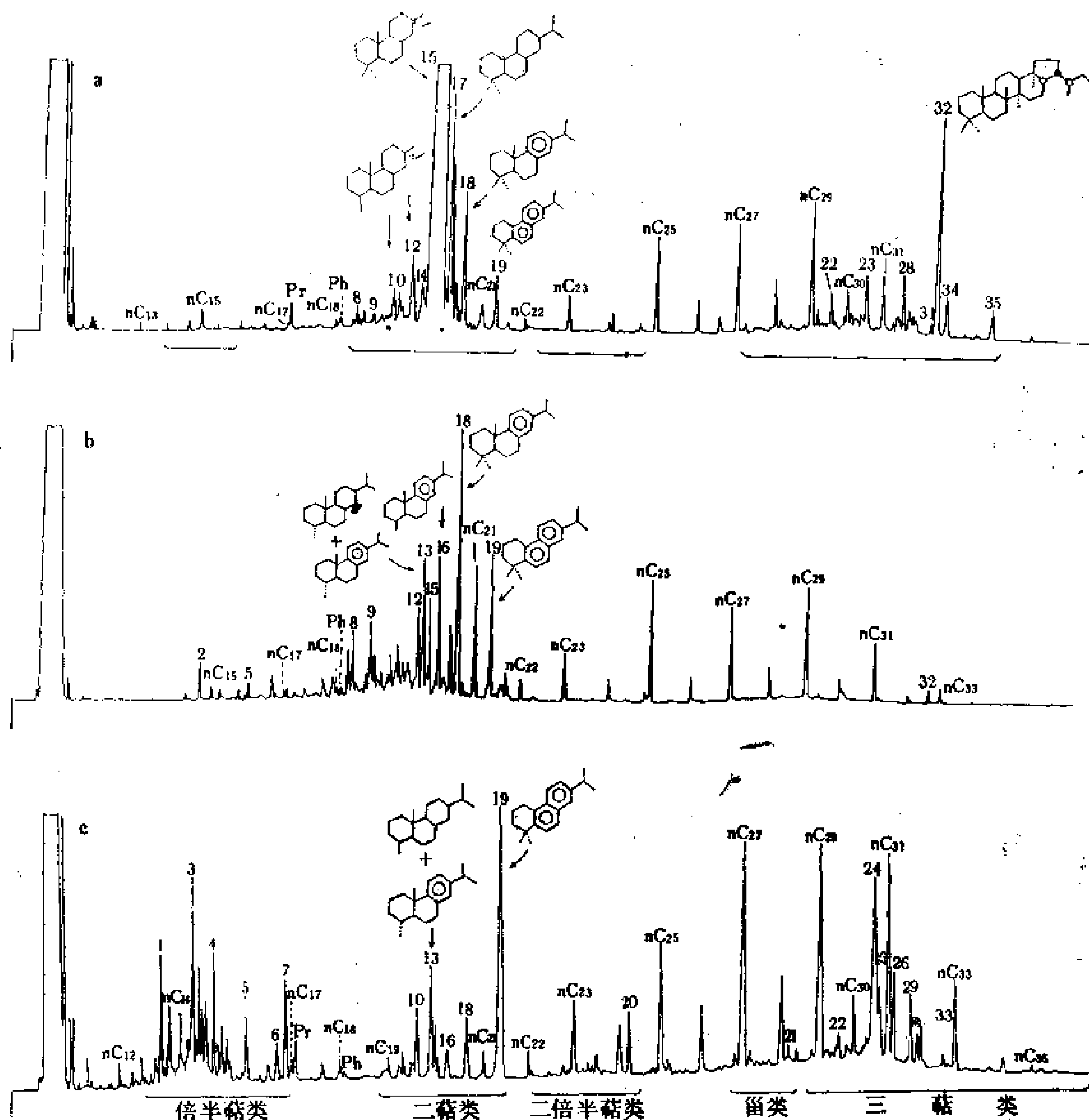


图12.5　我国第三系富树脂体褐煤饱和烃馏分气相色谱图

a—山东黄县含琥珀褐煤；b—山东黄县褐煤中的琥珀；c—广西百色褐煤；图中峰的编号与图12.1相同；n-Ci（i=12—36）；正构烷烃；Pr为姥鲛烷；Ph为植烷

和蜡质是树脂体及其衍生烃类的主要生源构成，正构烷烃明显的奇碳数优势也证实其所生烃类的未成熟性。唯琥珀抽提物即相当于树脂体的残留可溶组分，其中树脂生源二萜类的芳构化程度显然高于褐煤抽提物，以单环芳构化的脱氢松香烷（18号峰）为主，这可能反映树脂体早期排烃和烃类从琥珀向外围褐煤基质方向初次运移效应的结果。再者，琥珀残烃中，藿烷系列丰度甚微，表明藿烷系列并非出自树脂体，而是细菌在其它煤岩组分（很可能是腐殖组）中活动的产物。

百色褐煤饱和烃馏分中，树脂生源二萜类与倍半萜类、高等植物蜡质生源的n-C_{12}—n-C_{36}正构烷烃、高等植物与细菌生源的三萜烯类含量都很丰富（图12.5c）（Wang和Simoneit，1990）。与黄县含琥珀褐煤（图12.5a）及其琥珀（图12.5b）相比较，百色褐煤饱和烃中，正构烷烃以n-C_{27}、n-C_{29}和n-C_{31}占绝对优势，CPI值也更高，可达4.05，表明百色褐煤中烃类更加不成熟；事实上，该褐煤R_o值也更低，仅为0.37%。百色褐煤的树脂化合物芳构化程度也更高，其饱和烃馏分以双环芳构化的西蒙内莉烯为主（图12.5c中19号峰）；芳烃馏分中完全芳构化的惹烯（图12.6中8号峰）和西蒙内莉烯（图12.6中7号峰）居绝对优势，仅惹烯、西蒙内莉烯和卡达烯（1号峰）三个树脂化合物即占全芳烃馏分的60%，而且惹烯含量超出西蒙内莉烯1.2倍以上。

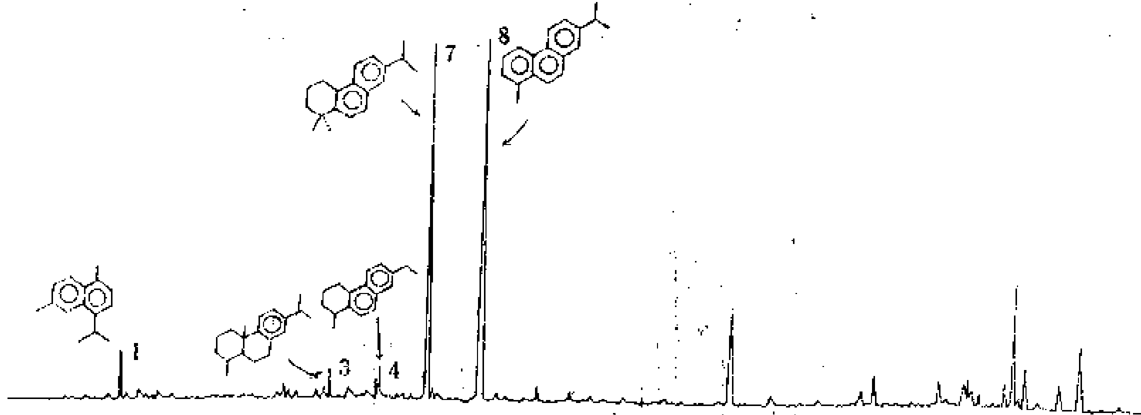


图12.6 广西百色褐煤芳烃馏分气相色谱图
图中峰编号与图12.5无关

黄县与百色褐煤的生物标志物组合，均以海松烷型和松香烷型骨架的树脂成因二萜类为标志，体现出了裸子植物起源的树脂体对未成熟—低成熟烃类的成烃意义。两者树脂化合物芳构化程度的明显差异，也具有重要的地质意义。由于二萜类树脂化合物的芳构化作用，始于植物生化作用至早期成岩作用阶段（Simoneit等，1987），而且其芳构化程度明显受氧化-还原环境因素的影响，因此，第三纪黄县含琥珀褐煤的沉积—成岩作用环境，应较之百色褐煤具更强的还原性，更利于形成“波弗特-马更些型”环烷基原油和凝析油，而百色褐煤的沉积-成岩作用环境的氧化程度则较高，树脂二萜类等化合物的芳构化程度也较高，易于形成芳香基原油和凝析油。

此外，南海琼东南盆地下第三系崖城组煤系烃源岩（包括煤和泥岩），以及崖13-1气田的石蜡环烷基—芳香中间型凝析油中，都发现了一系列双杜松烷型的C_{30}树脂化合物（王铁冠，1990），从而为油-岩对比和凝析油油源研究提供了可靠的依据。目前这种杜松烷型三萜烷仅发现于东南亚地区（包括中国南海和印度尼西亚）的原油和烃源岩中（Grantham等，1983；Van Aarssen和Leevw，1990）。Grantham等（1983）用第三纪沉积物中的被子植物化石树脂加热后得到了杜松烷型三萜烷。Cox等（1986）提出，这些化合物是由倍半萜类杜松烷二聚作用的产物。由于杜松烷是多种植物树脂中常见的成分，因此，崖13-1气田凝析油和天然气属于树脂体成因的煤成烃，并且可能属于未熟或低熟油后期进一步熟化的产物。但是据研究，裸子植物树脂以二萜烯酸为主，一般不含三萜类化合物（Simoneit等，1987），而某些被子植物却具有三萜类成分

（Langenheim，1969）。崖13-1气田凝析油及其杜松烷型化合物也还可能直接起源于某种类型的被子植物树脂。

结　语

加拿大波弗特-马更些盆地相当储量规模树脂体成因未成熟—低成熟煤成烃资源的发现，证明干酪根晚期成油理论并非唯一成烃模式。从此，国际上提出了寻找树脂体成因未成熟—低成熟油气问题，并且除加拿大以外，在美国、新西兰、印度尼西亚和以色列等国均有所发现。

根据抽样调查与研究，我国第三纪煤系地层不乏树脂体组分，已证实有的褐煤非常相似于波弗特-马更些型烃源岩，很有希望进一步找到树脂体成因的未成熟—低成熟油气资源。

我国东北地区、太行山以东的华北地区、滇黔桂和西藏地区以及沿海海域，均有第三纪煤系发育，煤系有机质成熟度较低，完全具备寻找未成熟—低成熟煤成烃的条件。特别是沿海地区与近海海域，已有煤成烃资源发现，具有良好的勘探前景。

参 考 文 献

王铁冠，1980，石油与天然气地质，第三期。

韩德馨、杨起，1979，中国煤田地质学下册，煤炭工业出版社。

贾蓉芬、傅家谟、徐世平、张惠之，1987，中国科学B辑，第一期。

T.G. 鲍威尔，1984，陆相有机质生烃概念的发展，北京石油地质会议。

van Aarssen, B. G. K. and de Leevw, J.M., 1990, Advances in Organic Geochemistry 1989 (in Press).

Cox, H. C. et al., 1986, Nature, Vol. 319, p. 316—318.

Durand, B. and Paratte, M., 1983, Petroleum Geochemistry and Exploration of Euvrope, p. 255—265, Blackwell.

Grantham, P. J., Posthuma, J. and Baak, A., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1981, p. 675—383, John Wiley & Sons Limited.

Lane, F. and Jackson, K. S., 1980, Facts and Principles of World Petroleum Occurrence, Canadian Soc. Petroleum Geologists, Mem. 6, p. 489—507.

Langenheim, J. H., 1969, Science, Vol. 163, p. 1157—1169.

Lewan, M. D. and Williams, J. A., 1987, A. A.P. G., Vol. 71, p. 207—214.

Noble, R. A., Alexander, R., Kagi, K. I. and Knox J., 1985, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 49, p. 2141—2147.

Simoneit, B. R. T., Grimalt, J. O., 王铁冠, 1987, 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报1986，贵州人民出版社。

Snowdon, L. R., 1978, Geological Survey Bull. 291. Canada Geological Servey.

Snowdon, L. R., 1980, Canadian Soc. Petroleum Geologists Mem., Vol. 6, p. 421—446.

Snowdon, L. R. and Powell, T. G., 1982, A. A. P. G., Vol. 66, p. 775—788.

Teichmüller, M., 1974, Advances in Organic Geochemistry 1973(eds. B. Tissot and F. Bienner), p. 379—407, Editions Technip, paris.

Teichmüller, M., 1982, Stach's Textbook of Coat Petrology, p. 219—294, *Gebrüder Borntraeger*.

Teichmüller, M., 1986, Advances in Organic Geochemistry 1985 (eds. D. Leythaeuser and

J. RuUkötter). p. 581—599. Pargamon Press. Oxford.

Thomas. B. R. . 1969. Organic Geochemisty—Methods and Results. p. 599—618. Springer-Verlog.

Verheyen. T. V. , Johns. R. B. and Espitalie. J. , 1984. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 48. p. 63—70.

Wang. T.-G. and Simoneit. B. R. T. , 1990. Fuel. Vol. 69. p. 12—20.

Zhao. S. -Q. , Zhong. N. -N. , Xiong. B. , Simoneit. B. R. F and Wang. T. -G. , 1990. Fuel Vol. 69. p. 4—11.

13　论燕山地区元古界油苗的原生性

王　铁　冠

燕山地区发育着厚达5000—9130m以碳酸盐岩为主的元古界沉积，其同位素年龄距今8—19亿年，是我国最老的沉积岩系。历年来在燕山地区元古界及其上覆层位中发现了大量油苗。自任邱发现“新生古储”的元古界古潜山以后，对该区油苗的油源以及寻找元古界原生油藏的前景等问题引起了讨论和争议。本文引用了石油地质与地球化学数据资料对该区油苗的原生性进行了初步论证。

引　言

70年代期间，在燕山地区巨厚的中、上元古界中，发现了大量的油苗。近年来，关于其油源问题曾引起过争议。本文试图就元古界油苗的原生性问题，作一初步探讨。

油 苗 的 类 型

燕山地区所发现的油苗，主要有以下三种类型：

（1）液体油苗：以棕褐、黑褐色为主，呈大片油浸或油斑、油迹，产于岩石裂隙、孔洞中。

（2）稠油：呈棕褐—黑色半液态粘稠原油。

（3）固体沥青：黑色，硬度一般为2.5左右，不污手或仅轻微污手，只有少数沥青明显污手。绝大多数可溶解于氯仿，其溶液在紫外光下具亮黄—天蓝色荧光显示。

产层分布规律

据1979年4月的不完全统计，燕山地区已发现油苗66处（表13.1）。其产层分布具有下述规律：

（1）油苗产层自中元古界高于庄组至第四系，广布于18个地层单位（组）。但主要产于中—上元古界（43处）和下寒武统（6处），二者合计占油苗总数的74.3%。

（2）中—上元古界的油苗相对集中于铁岭组、雾迷山组和青白口系，三者合计占油苗总数的62.2%。

（3）雾迷山组和铁岭组中的油苗，又大多见于该组的顶部，受其上覆泥、页岩盖层的制约。

总之，燕山地区元古界中油苗产层的相对集中性，产出部位的相对稳定性，甚至一定程度上受地层生储盖组合的控制，这正是油苗与元古代地层之间具有成因联系的表现。

表13.1 燕山地区油苗产层分布

序号	油苗产层				油苗数（处）	油苗类型	占油苗总数比率（%）		备注
1	新生界	第四系		Q	1	水面油膜	1.5	3.0	冀北
2		上第三系		N	1	气异常	1.5		北京
3	中生界	白垩系下统		K_1	1	油斑、油迹	1.5	9.0	仅见于燕山西段冀西、北京一带
4		侏罗系	上统	J_3	2	油斑、油迹	3.0		
5			玉带山组	J_2y	2	油迹	3.0		
6			下花园组	J_1x	1	油浸、油斑、油迹	1.5		
7	古生界	奥陶组	马家沟组	O_2m	3	油浸、沥青	4.5	6.0	冀东、冀北
8			冶里组	O_1y	1	沥青	1.5		冀北
9		寒武系	长山组	$∈_3c$	1	沥青	1.5	7.5	
10			张夏组	$∈_2z$	3	油浸、稠油、沥青	4.5		冀西、冀北
11			徐庄组	$∈_2x$	1	油浸、稠油、沥青	1.5		冀北
12			馒头、毛庄组	$∈_{1m}+_{ms}$	5	油膜、油斑、稠油、沥青	7.6	9.1	
13			府君山组	$∈_1f$	1	稠油	1.5		
14	元古界	青白口系	景儿峪组+下马岭组	Qn_j+Qn_x	5	稠油、沥青	7.6	65.2	冀西、冀北
15			下马岭组	Qn_x	5	油浸、稠油、沥青	7.6		
16		蓟县系	铁岭组	Jx_t	19	油浸、稠油、沥青	28.8		冀北
17			雾迷山组	Jx_w	12	油浸、稠油、沥青	18.2		冀北、冀西、辽西
18		长城系	高于庄组	Ch_g	1	沥青	1.5		冀北
19		未分组		Pt_{2+3}	1	气异常	1.5		北京
油苗数目总计（处）					66				

平面分布规律

燕山地区油苗分布范围，西起涿鹿、蔚县，东达凌源，南抵唐山，北至承德、平泉。从区域构造的角度来看，全部油苗均位于负向构造单元中（图13.1，表13.2）。其中

表13.2 燕山地区油苗的平面分布

单元性质	单元名称	油苗数目（处）	占油苗总数比率（%）	备注
负向单元	辽西坳陷	1	1.5	
	冀北坳陷	45	68.2	
	冀东坳陷	2	3.0	调查程度较低
	宣龙坳陷	12	18.2	
	京西坳陷	6	9.1	
正向单元	密怀隆起	0	0	
	山海关隆起	0	0	

尤以冀北坳陷油苗最多，现已发现45处，占油苗总数的68.2%。宣龙坳陷次之，发现12处油苗，占18.2%。其余三个坳陷单元，油苗零星分布。正向构造单元尚未见油苗。冀北坳陷是蓟县系的主要沉降中心之一，该坳陷集中了蓟县系油苗的93.5%。宣龙坳陷则是青白口系的主要沉降中心，青白口系十处油苗中，七处见于宣龙坳陷。上述情况恰好反映出油苗与元古界沉积坳陷的一致性，显示燕山地区元古界油苗的原生性特征。

原生产状特征

燕山油苗产状类型众多，其中中—上元古界原生油苗的典型产状特征如下：

（1）冀北坳陷铁岭组顶部沥青条带及宣龙坳陷下马岭组沥青饼，均顺层分布，不切穿岩层之层理。

（2）宣龙坳陷下马岭组页岩所夹的藻叠层石灰岩中，沿叠层石的明暗层结构，见沥青膜与干涸的黄褐色油迹，顺富集有机质的暗层产出。

（3）冀北坳陷雾迷山组、铁岭组白云岩、灰岩中，均发现孤立的孔洞及封闭的裂隙含油。甚至沿微毛细孔隙，以致晶体间孔隙含油。

（4）冀北坳陷雾迷山组、铁岭组碳酸盐岩荧光薄片中，多见均匀发光及絮状、弥漫状发光。发光面积达视域面积1／3以上，以致全片发光，显示细分散性原生沥青的荧光特征。

（5）中—上元古界油苗产层或围岩，大都为暗色碳酸盐岩或泥、页岩，具一定的生

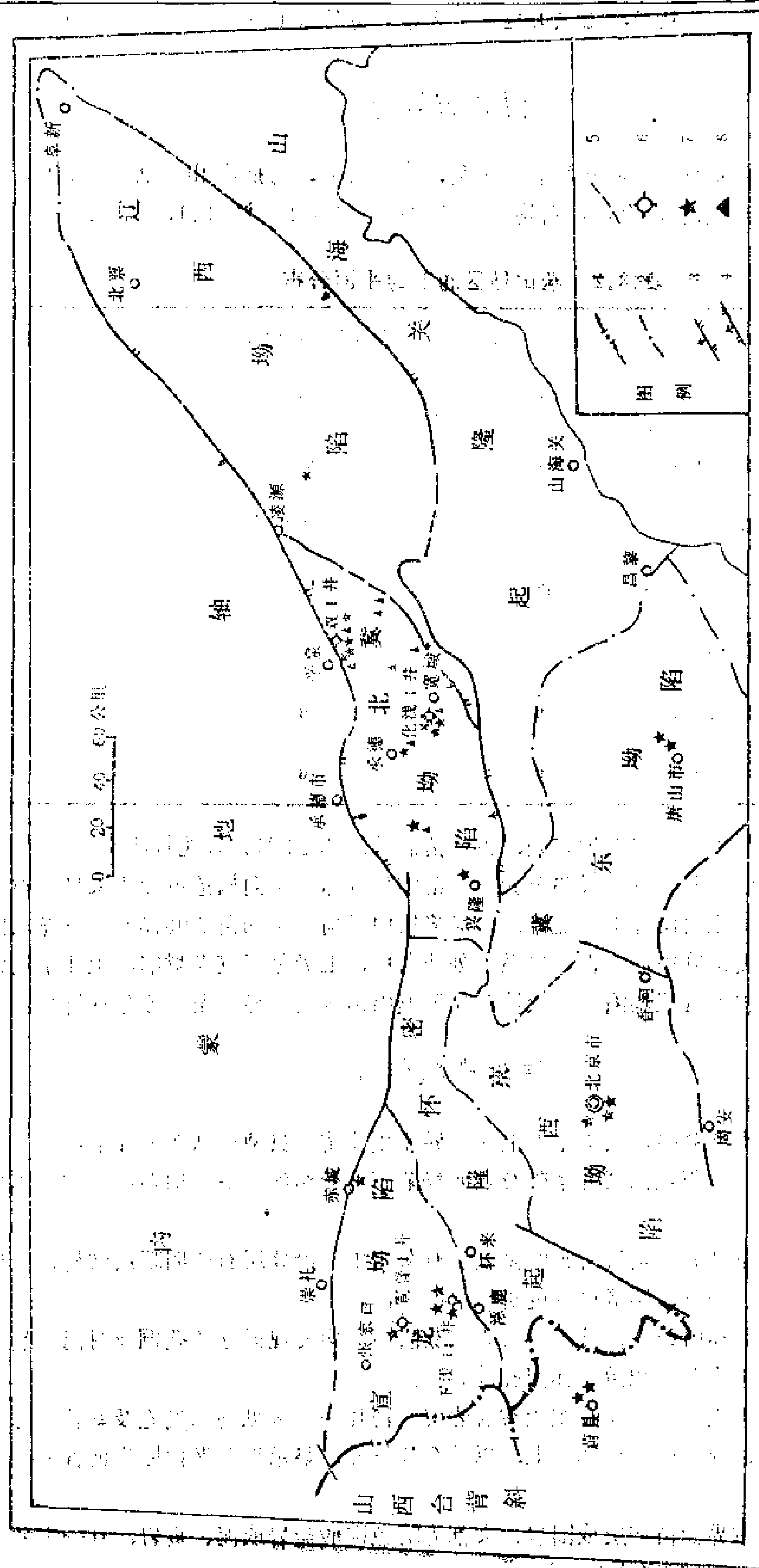


图13.1 燕山地区构造分区略图（附主要油苗分布）
1—基本单元分界线；2—Ⅰ级单元分界线；3—逆冲断裂；
4—正断裂；5—推断界线；6—井位；7—油苗；8—沥青

油能力。如冀北坳陷龙潭沟剖面中，铁岭组碳酸盐岩有机碳平均含量为0.33%，氯仿抽提物含量为0.0138%。下马岭组黑色页岩有机碳平均含量为1.7%，氯仿抽提物含量也达0.1223%。其间即为下马岭组底砂岩，是一层3.8 m厚的含沥青石英砂岩。

（6）下马岭组含沥青砂岩的沥青含量为8—15%，均产于砂岩的粒间孔隙中，使砂岩呈黑色—黑灰色。沥青反射率Ro达2.05—3.10%，相当于次无烟煤的变质演化程度。显然该沥青砂岩是古油砂变质的产物，引起古油砂变质的原因，则是砂岩以上33.7m处的辉长-辉绿岩岩床侵入活动的结果。野外观察证实，辉长-辉绿岩岩床与上覆长龙山组呈沉积接触关系，岩浆侵入时间应为青白口纪下马岭组沉积的晚期。因此，该层含沥青砂岩无疑是由元古代原生石油所形成。

油 源 研 究

1. 原油分析

燕山元古界油苗的原油性质，以冀北油苗为例，具有低硫、低蜡的特征（表13.3），

表13.3 原油含硫、含蜡量对比

样品 / 数据 / 项目	燕山冀北坳陷原油①				海相原油		陆相原油		
	平泉庙底下		平泉基建洞		四川	伊朗大留士	南阳南5井	大庆	任邱任11井
	铁岭组（Jx_t）		雾迷山组（Jx_w）		嘉陵江组（T_1c）	下白垩统（K_1）	核桃园组（E_h）	松花江群（K_1）	雾迷山组（Zj_w）
硫(%)	0.158	0.268	0.164	0.23	0.11—0.63	2.45	0.05	0.03—0.16	0.26
蜡(%)	0.60	0	1.30	2.20	1.2—6.4	—	44.43	20—30	22.9
沥青质+胶质(%)	46.12	43.1	42.81	33.28	—	—	—	—	—
原油特征	低硫、低蜡				高硫、低蜡		低硫、高蜡		

①华北石油勘探开发设计研究院分析数据。

既不同于我国典型的陆相原油及华北“新生古储”的任邱油田原油，也与国内、外现有海相原油有差异。

元古界油苗的低含蜡量，看来主要与生油母质有关。它的低含硫量特征，则与冀北元古界岩石的低含硫量特征一致（表13.4），是该区中—上元古界沉积特征的反映。

2. 族组分特征

在族组分三角图上，燕山元古界油苗与同层位生油岩氯仿抽提物之间，有着密切的相关性；而与该区石炭系、侏罗系等煤系地层中的暗色泥质岩及煤的氯仿抽提物之间相关性较差。（图13.2）

3. 碳同位素质谱分析

燕山地区10个油苗、沥青样品的碳同位素$\delta^{13}C$值范围为-27.5—-29.1‰（图13.3）。这些分属不同层位、不同构造单元的油苗，$\delta^{13}C$值如此相近，反映其生油母

表13.4　地层中岩石还原硫含量对比

数据 项目＼地区 层位	燕山冀北坳陷①						四川威基井②		四川华蓥山③
	高于庄组 Chg	杨庄组 Jxy	雾迷山组 Jxw	洪水庄组 Jxh	铁岭组 Jxt	下马岭组 Qnx	震旦系（岩屑）	二叠系（岩心）	二叠系（地面岩样）
S^{2-}%	0.02	0.007	0.006	0.02	0.01	0.01	0.13	0.36	0.21
样品数	30	3	78	3	9	7	4	29	47

注：①江汉石油勘探开发研究院与江汉石油学院分析数据；
②四川石油管理局分析数据的平均值。

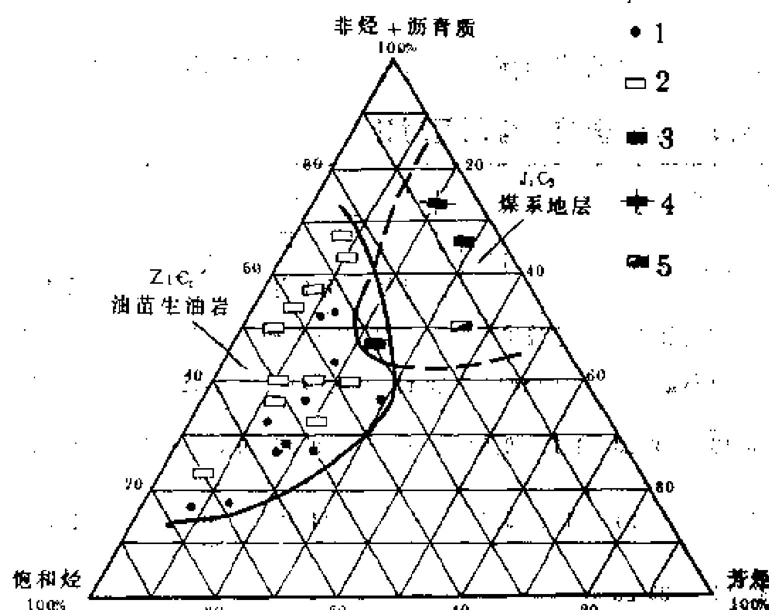


图13.2　冀北、辽西坳陷主要油苗与岩石氯仿抽提物族组分三角图（辽西坳陷引用大庆石油学院2个数据）
1—液体油苗、稠油；2—元古界生油岩氯仿抽提物；3—石炭系、侏罗系煤的氯仿抽提物；4—侏罗系暗色泥岩氯仿抽提物；5—石炭系碳质页岩氯仿抽提物

质，及其在生油、演化过程中的同位素分馏效应，均具有相似性。图13.3中可见，燕山油苗的$\delta^{13}C$值，明显有别于华北油田冀中坳陷的第三系陆相原油及油源来自第三系的“新生古储”型原油。

按照石油生成的化学动力学上的考虑，Welte（1975）指出，在大多数实例中，石油的碳同位素组成，应当与相对应的生油岩抽提物类似或更轻一些。图13.3中，冀北坳陷6对油苗与同层位生油岩的$\delta^{13}C$值，均符合上述规律。由此可认为这些油苗是元古界与下寒武统中自生的。同理，所有这些油苗与侏罗系、石炭系中的暗色岩石比较，$\delta^{13}C$值相差悬殊，也是彼此无亲缘关系的有力证据。

宣龙坳陷下浅14井中侏罗世砂岩中油样，$\delta^{13}C$值为－29.2‰，显然与元古界油苗和生油岩类似，也证实该井侏罗系油浸砂岩油源来自中—上元古界。

4．气相色谱分析

燕山地区元古界与下寒武统油苗，及生油岩抽提物的饱和烃气相色谱谱图，其面貌也与冀中任邱油田相应层位的“新生古储”型原油的谱图面貌截然不同（图13.4—13.6）。

油苗与生油岩饱和烃气相色谱谱图中，不同碳数与结构的烃类得不到较好的分离效果，谱线上突形成一个鼓包，表明其烃组成均以环烷烃和异构烷烃为主，正构烷烃含量极微。而任邱“新生古储”型原油的饱和烃组成，则正好相反，以正构烷烃为主。

近来很多文献都趋向于以细菌降解作用解释这种未分辨的环烷烃和异构烷烃为主的

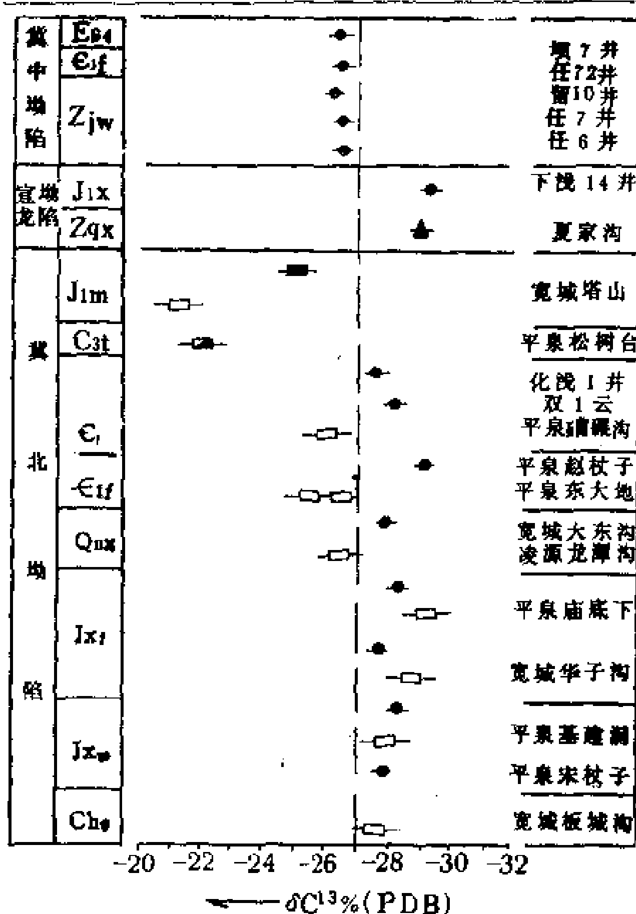


图13.3　冀北、宣龙坳陷油苗、岩石抽提物$\delta^{13}C$值
1—井下原油、稠油、液体油苗；2—固体沥青；3—暗色泥质岩与碳酸盐岩氯仿抽提物；4—碳质页岩氯仿抽提物；5—煤氯仿抽提物。
（胜利油田地质科学研究院分析）

原油（或称为“风化石油”）和沥青的成因。燕山地区元古界以碳酸盐岩沉积为主，在漫长地质时期中，地下水活动结果，促使这些古老油苗广泛遭到细菌降解就不足为怪了。

燕山元古界与下寒武统油苗的正构烷烃馏分气相色谱谱图特征，也不同于任邱油田“新生古储”型原油（表13.5）。冀北油苗的正构烷烃主峰碳数偏低，以n-C_{16}—n-C_{20}为主，显示出低等水生菌藻类生源的特征。任邱原油则具较高的主峰碳数，轻烃含量甚少，似乎仍保持成熟的陆相原油特征（图13.7、表13.5)。燕山油苗与任邱原油正构烷烃组成的差异，与表15.3中含蜡量的差别相符。这种差别也反映古老原油与年轻陆相原油之间生油母质的差异。

5．红外吸收光谱分析

红外谱图的直观对比（图13.8—图13.11）表明，燕山地区元古界和下寒武统油苗，与其同层位生油岩的红外光谱特征极为相似，而与石炭系、侏罗系的暗色岩石和任邱原油的谱图特征迥

表13.5　冀北油苗与任邱原油正构烷烃组成特征对比

地区	层位	样品	产地	碳数范围	主峰碳数	nC_{16-20} 所占比率(%)	备注
任邱	$\epsilon_{1}f$	原油	任72井	nC_{14}—nC_{37}	nC_{23}	24.9	毛细色谱分析
	Jx_{w}	原油	任11井	nC_{14}—nC_{37}	nC_{23}	27.2	
冀北	Jx_{t}	稠油	平泉庙底下	nC_{13}—nC_{31}	nC_{17}	57.34	气相色谱分析（胜利油田地质科学研究院）
	Jx_{w}	稠油	平泉基建洞	nC_{13}—nC_{33}	nC_{17}	58.54	
	Jx_{w}	稠油	平泉宋杖子	nC_{14}—nC_{30}	nC_{19}	71.56	气相色谱分析

异。这样，从有机组成与结构的角度，提供了燕山油苗原生性的依据。

根据红外谱图计算32个不同样品的“布雷芳烃结构分布指数”，其中元古界生油岩

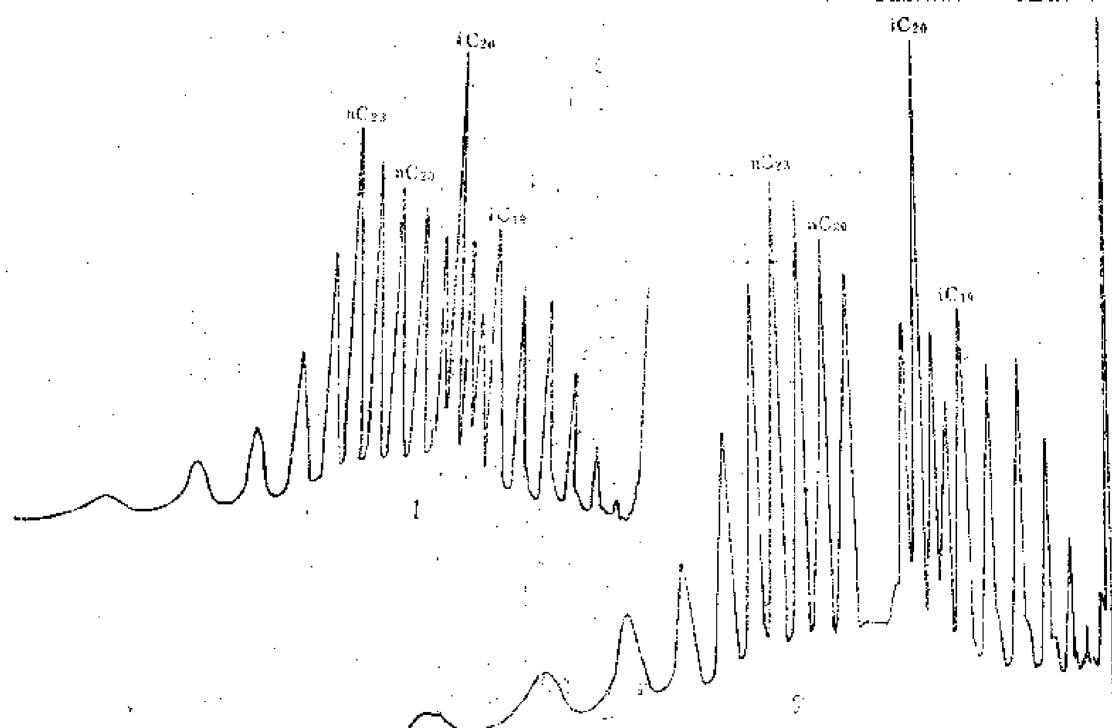


图13.4　任邱“新生古储”型原油饱和烃色谱谱图

1—任11井（J_{xw}）原油；2—任72井（$\in_{1f}$）原油

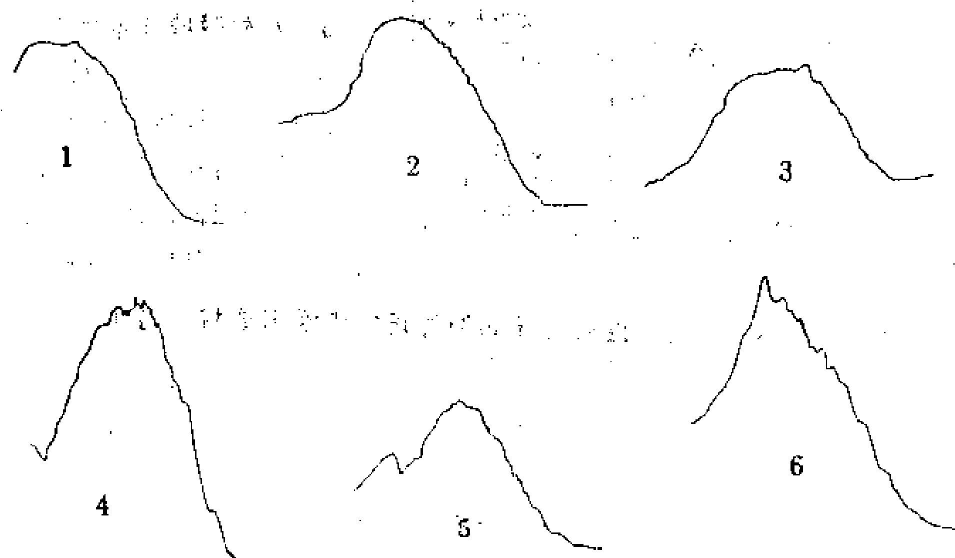


图13.5　冀北、宣龙坳陷震旦亚界、下寒武统油苗饱和烃色谱谱图

1—平泉双1井$\in_1 m+mz$稠油；2—宽城大东沟Zqx辉绿岩裂隙中的稠油；3—承德南沟门J_{xt}原油；4—宽城苇子沟J_{xt}油苗；5—平泉宋杖子J_{xw}稠油；6—张家口下花园下泆14井J_{1x}油浸砂岩

的指数基本上都大于0.8，合乎常规的生油岩标准；侏罗系、石炭系暗色泥岩的指数，一般均低于0.8，不宜视作生油岩，仅侏罗系一个含油煤样指数达到0.93。

6．紫外吸收光谱分析

从燕山油苗、沥青和岩石抽提物的紫外谱图上，取得$R_0=E_{230}/E_{260}$，即为双环芳烃和三环芳烃之比值。试以R_0值为考察石油运移效应和成熟度的指标（表13.6），对

表13.6 冀北坳陷紫外吸收光谱Ro值数据表①

序 号	层 位	产 地	生油岩	油 苗	沥 青	备 注
1	$\in_{3c}$	平泉代王山	—	—	1.50	
2	$\in_{1m+m2}$	宽城化浅1井	—	2.26	—	
3		平泉双1井	—	1.73	—	
4		平泉碴碾沟	—	—	1.29	
5	$\in_{1f}$	平泉赵杖子	—	1.76	—	
6	Qn_x	宽城大东沟	—	1.74 1.68	—	辉绿岩及其围岩裂隙油苗
7		凌源龙潭沟	0.83	—	—	
8	Jx_t	平泉庙底下	1.08	—	—	
9		承德南沟门	—	1.53 1.58	1.31	
10		宽城苇子沟	1.09, 1.31	1.38	1.26	
11	Jx_w	平泉宋杖子	—	1.72	—	
12		平泉基建洞	1.34	1.70	—	

①胜利油田地质科学研究院分析。

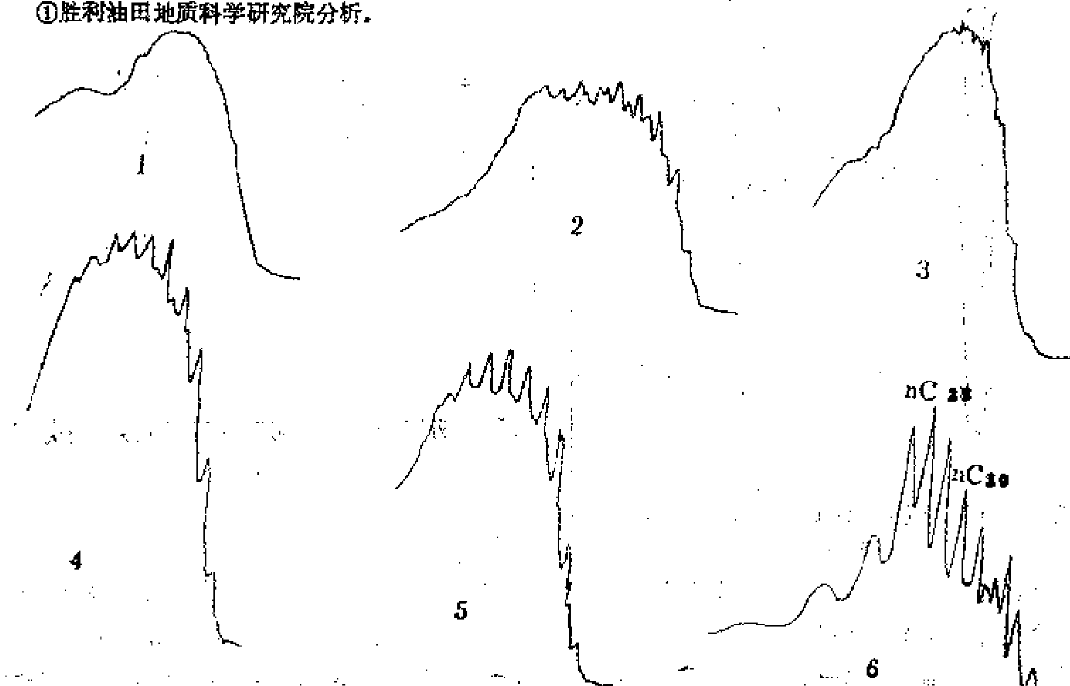


图13.6 冀北坳陷生油岩及煤氯仿抽提物饱和烃色谱谱图
1—平泉碴碾沟$\in_{1m+m}$白云岩；2—凌源龙潭沟Qnx黑色页岩；3—宽城苇子沟Jx_t灰岩；4—平泉基建洞Jx_w白云岩；5—宽城板城沟Ch_g白云岩；6—宽城蟠山J_{1m}煤

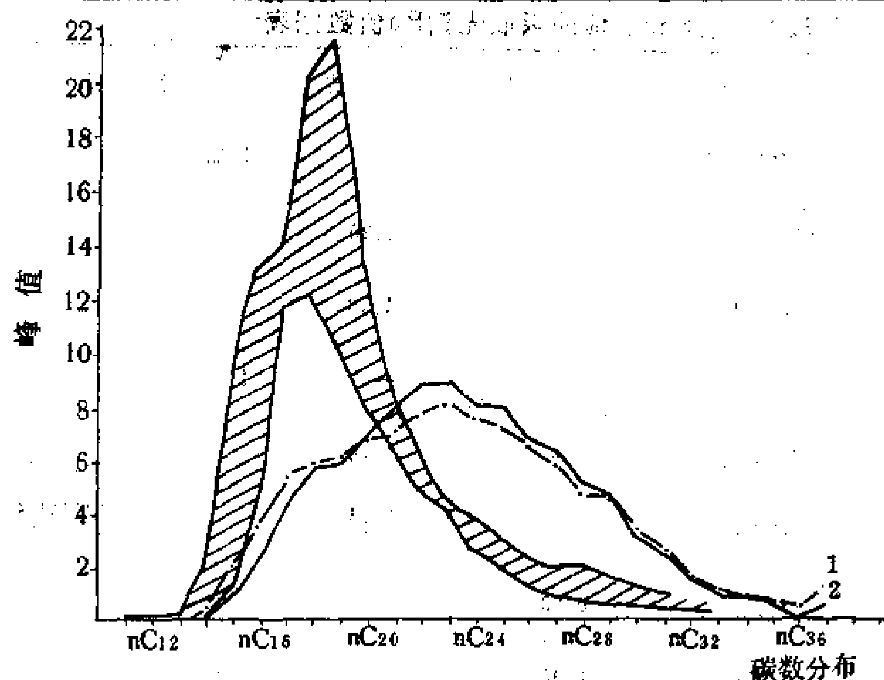


图13.7　冀北坳陷油苗与任邱油田原油正构烷烃分布图形对比

1—任11井（Jx_w）原油；2—任72井（$\in_{1f}$）原油；斜线部分为冀北坳陷宋杖子（Jx_w）、基建洞（Jx_w）、庙底下（Jx_t）油苗正构烷烃分布曲线的范围

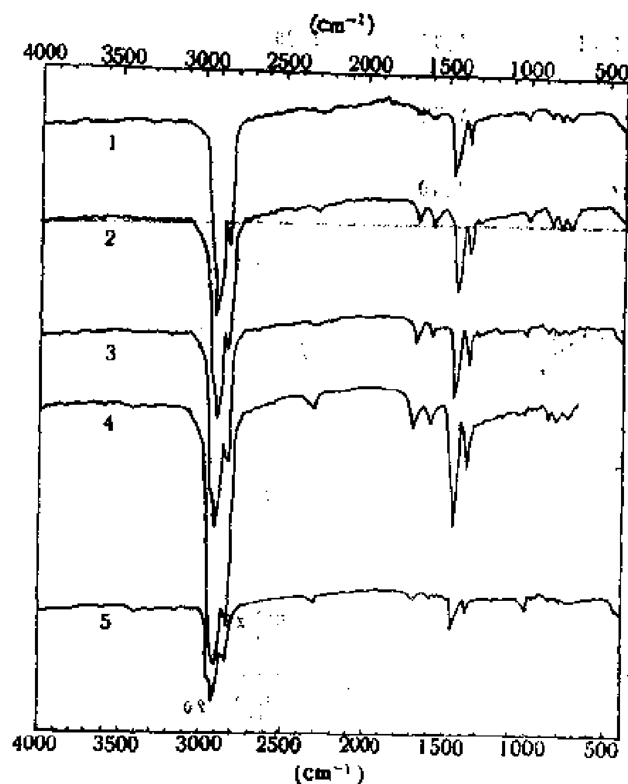


图13.8　冀北坳陷震旦亚界、下寒武统油苗芳烃组分红外吸收光谱谱图

1—平泉基建洞Jn_w稠油；2—平泉庙底下Jn_t稠油；3—宽城大东沟Qnx辉绿岩及围岩裂缝中的稠油；4—平泉赵杖子$\in_{1f}$稠油；5—平泉双1井$\in_{1m}$稠油。

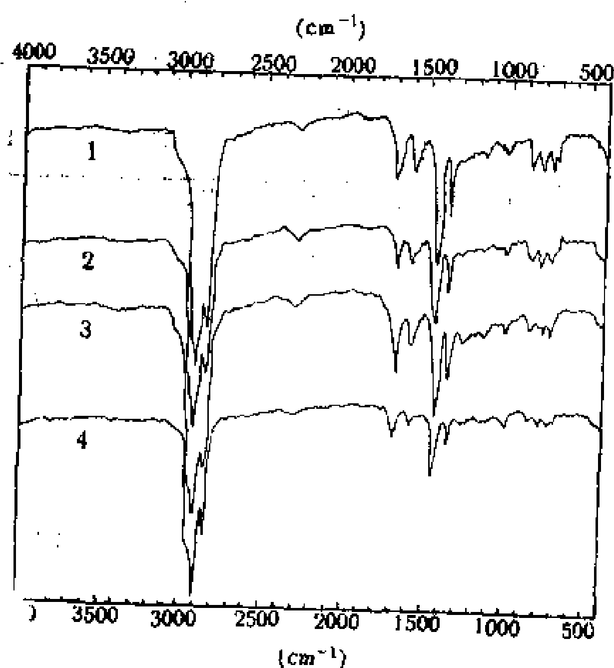


图13.9　冀北坳陷震旦亚界生油岩氯仿抽提物芳烃组分红外吸收光谱谱图

1—平泉基建洞Jx_w黑色白云岩；2—宽城苇子沟Jx_t灰黑色灰岩；3—平泉庙底下Jx_t黑色灰岩；4—凌源龙潭沟Jx_t灰岩

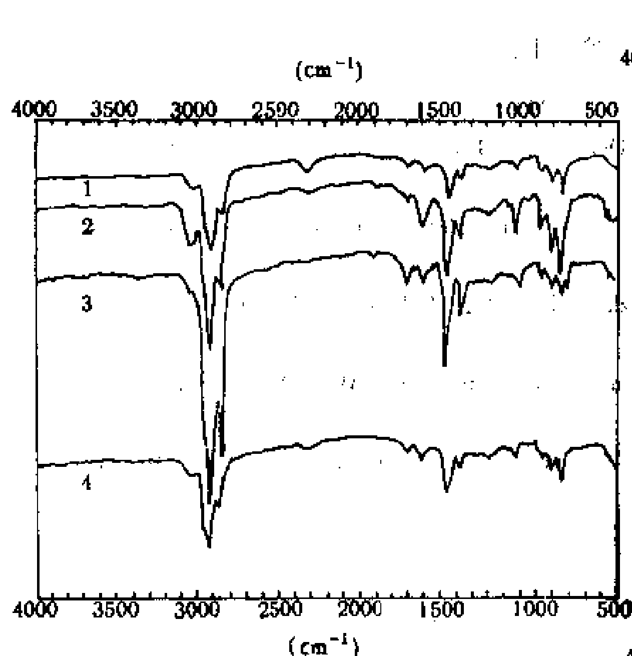
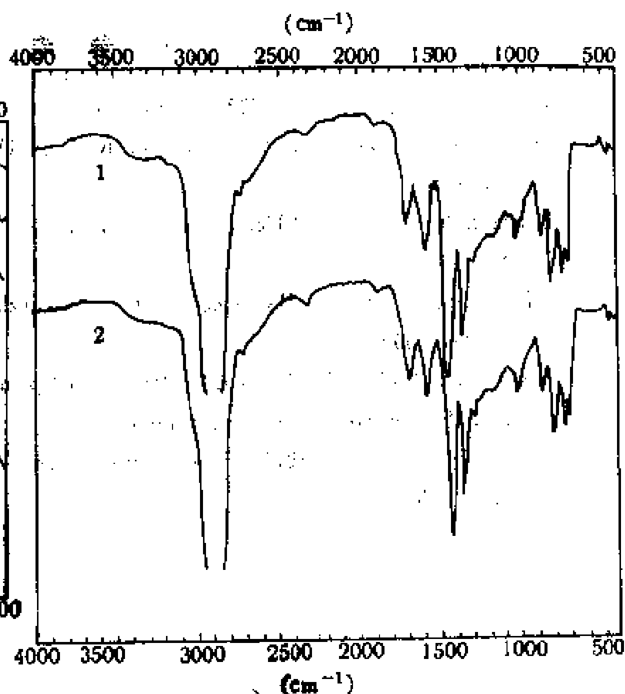


图13.10 冀北坳陷石炭纪、侏罗纪煤系暗色岩石氯仿抽提物芳烃组分红外吸收光谱谱图

1—平泉松树台C_{3t}煤；2—平泉松树台C_{3t}碳质泥岩；3—宽城塔山J_{1m}煤；4—宽城塔山J_{1m}暗色泥岩



13.11 任邱油田"新生古储"型原油 芳烃组分红外吸收光谱谱图

1—任11井Jn_w原油；2—任72井$\in_{1f}$原油。

R_o值的变化规律作如下探讨：

（1）同一层位中，生油岩R_o值小于油苗R_o值，而大于沥青R_o值。前者为运移效应的反映，后者则是沥青演化、缩合所致。

（2）不同产地相同产层的雾迷山组（Jn_w）和铁岭组（Jn_t）油苗，R_o值相近。从成熟度意义上理解，对于这两个产层来说，同层位的油苗看来是同源的。

（3）雾迷山组各种样品的R_o值，均比铁岭组同种样品R_o值偏高。所以，雾迷山组油苗演化时间更长，成熟度更高。因而二者都是自生的，互不同源。

（4）铁岭组上覆各层位，油苗和沥青的R_o值，有随层位变新，比值增大的趋势。考虑到其中包括下马岭组辉绿岩裂隙中的次生油苗，所以铁岭组上覆层位的R_o值变化，可能是运移效应的反映。即这些层位中，某些油苗、沥青可能是次生的。

结　　论

燕山地区元古界及部分下寒武统油苗，无论从纵向与横向分布规律，典型的产状特征，还是有机地球化学标志的研究对比，均表现出原生性（自生性）特征。

燕山地区元古界原生原油的发现与证实，从时间上和空间上，扩大了能源地质学的研究领域，展现了在古老地层中寻找原生油气藏的良好前景；对于研究石油演化下限，勘探深部油气藏，也将有所启示。此外，燕山油苗在冀北坳陷的富集，对于构造背景较为活跃的区域找油，也是值得研究的。

参 考 文 献

Bailey, N.J.L., et al., 1973, *Chem. Geology*, 11, 203—221.

Deroo, G., Tissot, B., Mc Crossan, R. G., Der. F., 1974, 134—187, Mcara, Calgary, Canada.

Lijembach, G.W.M, 1975, Proceedings of the Ninth World Petroleum Congress Special Paper 1.

Montgomery, D. S., Banerjee, R. C., Sawatzky, H., 1974, *Bull. Can. Petrol. Geol.*, 22, 3, 357—359.

Tissot, B., Welte, D.H., 1978, Petroleum Formation and Occurence, 413—113, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.

Welte, D. J. et al., 1975, Proceedings of the Ninth World Petroleum Congress, Panel Discussion 3(5).

14　辽西龙潭沟元古界下马岭组底砂岩古油藏探讨①

王铁冠　黄光辉　徐中一

辽宁省凌源县龙潭沟元古界下马岭组底部有一层富含碳质沥青的砂岩。本文根据地化、地质资料论证了此层含沥青砂岩是一个在元古代晚期被辉长辉绿岩体破坏了的古油藏的遗迹。

引　言

1978年，笔者在辽宁凌源龙潭沟拾得一块含沥青的石英砂岩转石，随即投入了约70m³的槽探工作量，掘出了新鲜的黑色含沥青砂岩。经多年来断断续续的室内研究，现在可以确认该含沥青砂岩代表一个晚元古代形成的、被辉长辉绿岩侵入体烘烤破坏的古油藏。

含沥青砂岩的产状

含沥青砂岩产于凌源县龙潭沟村东约100余米处沟底，西距冀辽省界仅约700 m。在大地构造上，这里属于燕山台褶带冀北坳陷党坝向斜带东南翼（图14.1、图14.5上图）。

含沥青砂岩位于上元古界青白口系下马岭组底部（图14.2）。在凌源龙潭沟剖面上，下马岭组以灰黑、深灰和灰绿色页岩、泥岩为主，偶夹泥灰岩、泥云岩和砂岩。该组地层的下、中、上部各夹一层微斜穿地层层理的暗灰绿色辉长辉绿岩床（厚度依次为79.6m、19.0m和65.9m），从而造成岩床顶、底围岩中泥、页岩的板岩化、红柱石化和堇青石(？)化，泥质碳酸盐岩的大理岩化，以及砂岩的石英岩化。该组底部的含沥

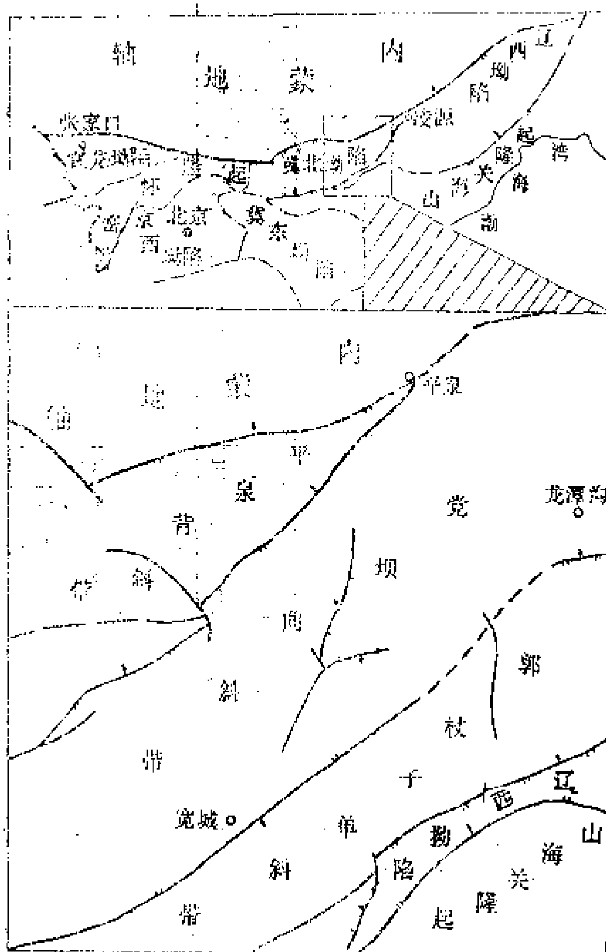


图14.1　龙潭沟古油藏区域构造位置图

①参加野外和室内工作的还有彭德堂、刘怀波、徐伦勋、方孝林、李亮巧、许冒法、熊波和包建平等。

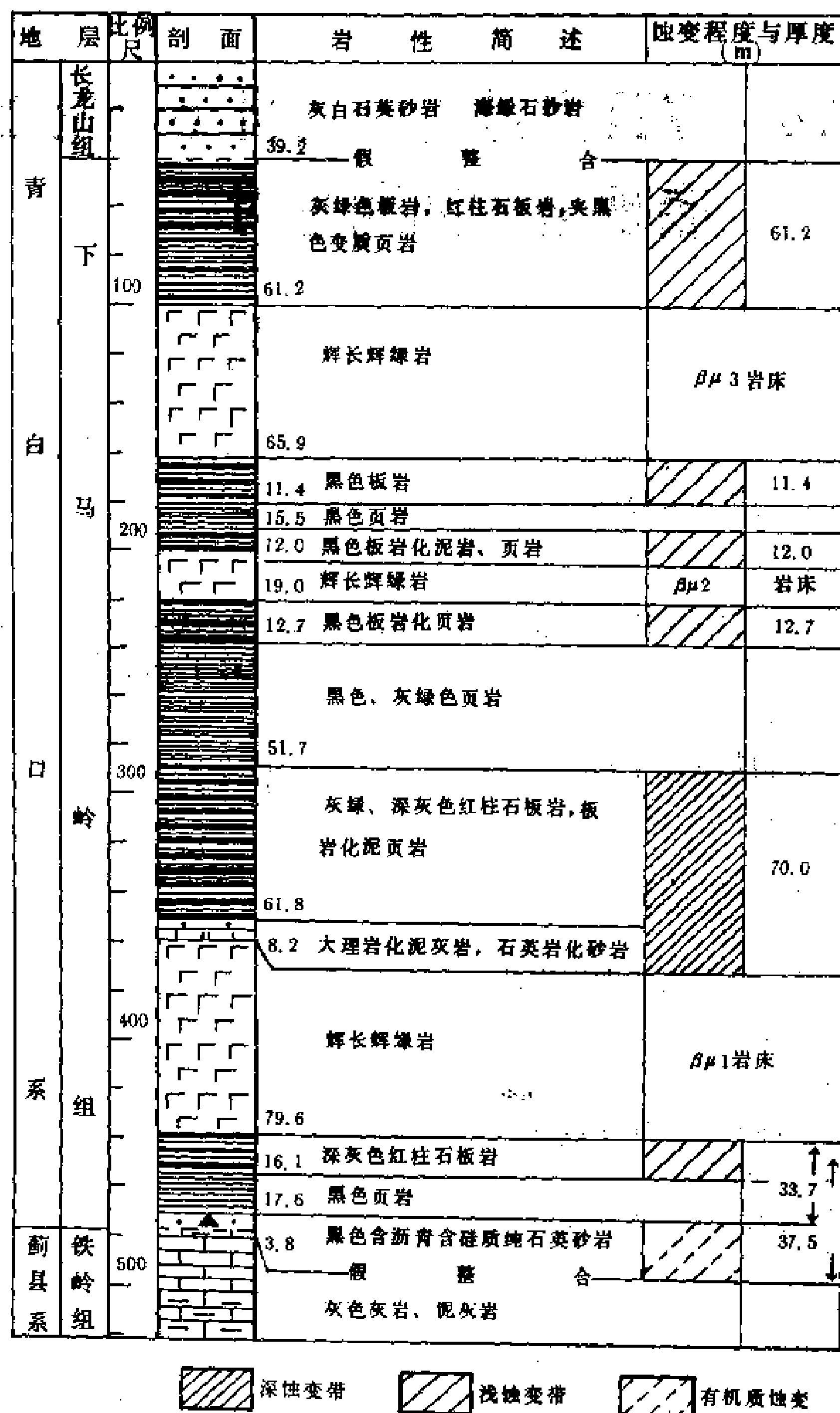


图14.2 凌源龙潭沟青白口系柱状剖面图

青砂岩厚3.8m，与下伏中元古界蓟县系铁岭组顶部的黄绿色页岩和灰色泥云岩呈微角度不整合接触。由于第四系覆盖严重，在龙潭沟剖面上很难对底砂岩顺层追踪。从区域地层分布上看，该底砂岩横向上甚不稳定、呈透镜体状分布。

含沥青砂岩风化转石呈黄褐色，断面呈黄绿色。槽探新鲜露头则为黑色中薄层砂岩，层理清楚，胶结程度不均，较疏松。全层普遍含沥青，沥青充填于砂岩粒间孔隙中，以及粗砂粒的凹处，有的可见沥青光泽。显微镜薄片鉴定为含沥青含硅质细—中粒

纯石英砂岩，粒间孔隙中沥青含量可达8—15%。荧光显微镜下观察，黑色沥青均无荧光显示，仅石英砂粒上见次生沥青荧光斑点和微纹。显然，此种黑色沥青是不会以固态形式充填到砂岩粒间孔隙中去的。它必定是呈液态形式渗入底砂岩孔隙之中的原油经变质而形成的。因此，目前所见的黑色含沥青砂岩是古油层的标志，砂岩中实测的沥青含量应接近或低于砂岩的古有效孔隙度。

距含沥青砂岩顶面33.7m处，即为下马岭组下部的βμ 1辉长辉绿岩床。βμ 1岩床之下16.1m范围内，围岩遭受强接触热蚀变（图14.2）。尽管冀北坳陷铁岭组地层中液态油苗甚为发育（总计已发现14处油苗产地），但是在龙潭沟剖面上，铁岭组中未发现任何液态油苗，只在薄片上多次见到灰岩与白云岩的溶孔、晶间孔、盆屑间隙和缝合线中充填着固态黑色沥青。看来下马岭组底砂岩与铁岭组碳酸盐岩中的黑色固体沥青，均与βμ1辉长辉绿岩床不无成因联系。

沥青的地球化学特征

1. 有机可溶组分及其族组成

将含沥青砂岩小碎块置于氯仿和四氯化碳等有机试剂中冷泡24小时，溶解很少，甚至试剂也不染色。但是，将大块样品粉碎至120目后用搅拌式抽提器加热强化抽提8小时，氯仿抽提物含量竟可达到0.135%。这个数值在数量级上与澳大利亚一些晚元古代炭质页岩的可溶组分含量相当。这表明，砂岩所含沥青已发生了相当程度的演变，强化抽提所得到的只是分散在变质沥青中的残余可溶组分。

该沥青的可溶组分族组成，与冀北坳陷下马岭组、铁岭组的油苗和岩石抽提物族组成一致，均呈现出高的饱和烃和非烃含量，低的芳烃和沥青质含量。它的总烃含量约在50%左右，饱芳比高（>1），非沥比也高（>1）。这一特点显然有别于该区富含有机物质的侏罗纪煤系与石炭纪煤系（表14.1）。中—上元古界可溶组分的这些特点，可能是其原始母质特征以及后期演化结果的反映。

2. 气相色谱分析

在GC-9A型气相色谱仪上，用长25m，内径0.25mm的SE-54弹性熔硅毛细柱分析了沥青抽提物的饱和烃馏分。程序升温从100℃至300℃，每分钟4℃，以氮作载气。

分析结果表明，该馏分中可分辨的烃类成分以正构烷烃为主，碳数范围为n-C_{14}至n-C_{36}，其中n-C_{15}至n-C_{17}出现3个明显的强峰，而以n-C_{16}（占13.37%）为主峰，n-C_{17}（占11.47%）次之。总的看来，轻碳数部分较强，n-C_{21}^{-}/n-C_{22}^{+}值为2.33，且不具奇偶碳数优势，OEP值为1.13。类异戊二烯烃也相当丰富。C_{20}以下的类异戊二烯烃中，植烷占优势，姥植比为0.72。值得注意的是，在n-C_{19}至n-C_{20}范围前后，还有若干个较强峰，其成分和结构还有待确认。此外，谱图基线呈现出一个显著的鼓包，表明该馏分中还有相当数量未分辨的环烷烃（图14.3）。

龙潭沟下马岭组含沥青砂岩饱和烃馏分中，正构烷烃分布特征与国外文献上报道的前寒武纪烃类的特点非常一致。一般认为：C_{21}以下的正构烷烃来自细菌、藻类等水生生物；海洋细菌和藻类（包括其前寒武纪的原始类别）来源的正构烷烃通常不具有奇碳数

表14.1　沥青、油苗和岩石抽提物的族组成

地层	样品	产地	族组成特征						
			饱和烃(%)	芳烃(%)	非烃(%)	沥青质(%)	总烃(%)	饱芳比	非沥比
下马岭组	含沥青砂岩	龙潭沟	35.09	13.16	48.24	5.51	48.25	2.67	1.37
	稠油苗	大东沟	34.35	28.25	28.67	8.73	62.60	1.25	3.20
	页岩	龙潭沟	26.00	7.33	58.24	7.33	33.33	3.55	8.0
	页岩	龙潭沟	45.65	4.87	48.09	0.39	54.52	9.37	123.0
铁岭组	油苗	南沟门	47.63	16.38	29.19	6.90	64.01	2.91	4.20
	灰岩	庙底下	36.53	11.48	42.57	9.42	49.01	3.18	4.50
侏罗系	煤	塔山	30.42	22.46	23.47	23.65	52.88	1.35	0.99
门头沟组	泥岩	塔山	7.59	19.14	36.20	37.07	26.73	0.04	0.71
石炭系	煤	松树台	6.57	27.93	21.13	44.37	35.30	0.24	0.48
太原组	炭质页岩	松树台	14.94	34.46	22.80	22.78	49.42	0.43	0.82

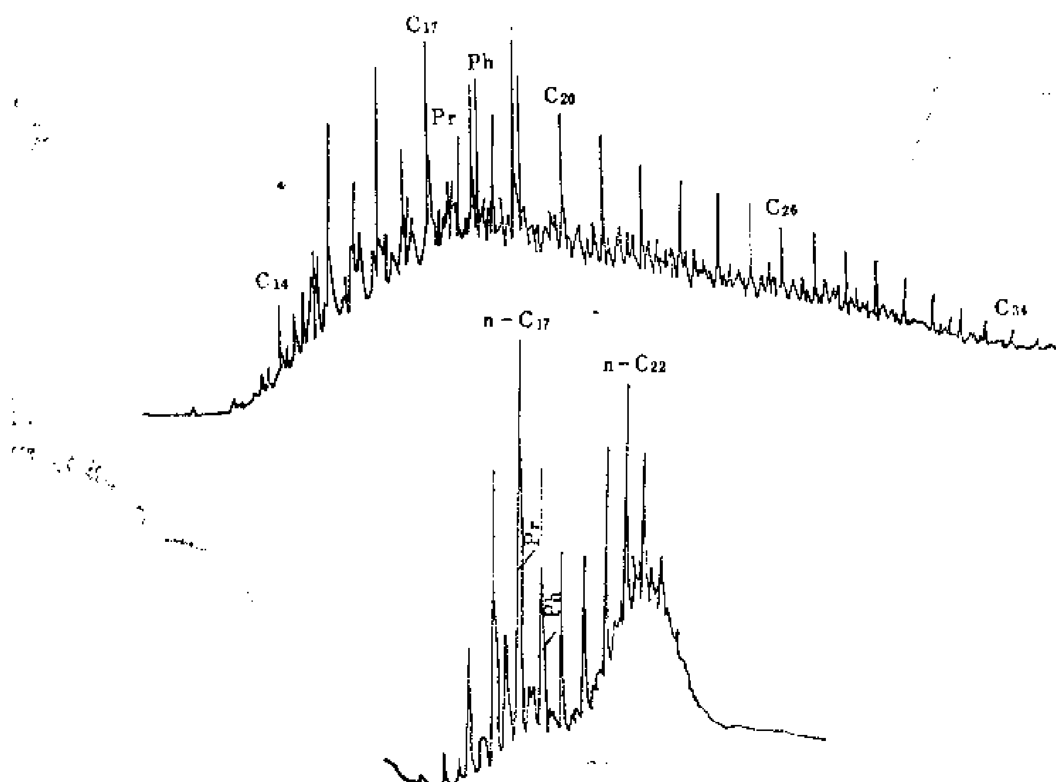


图14.3　饱和烃气相色谱图

上图为龙潭沟下马岭组含沥青砂岩；下图为西澳大利亚下元古界Eulamina炭质页岩

（2700Ma年，据D.M.McKirdy，1974）

优势。细菌、真菌等生物合成的正构烷烃，在C_{14}-C_{22}范围内有个别相对的强峰。很

多前寒武纪烃类都经常呈现出n-C_{15}、n-C_{16}、n-C_{17}强峰，并且以n-C_{17}烷烃为主峰。据信这种分布型式是蓝细菌（蓝-绿藻）的贡献所致，而n-C_{17}的含量大小则与成岩作用有关，甚至与抽提过程有关。图11.3中龙潭沟含沥青砂岩的正烷烃分布，与西澳大利亚下元古界碳质页岩很相似，看来都反映了前寒武纪烃类的成因特征。C_{22}以上的正构烷烃通常与泥盆纪以后的高等植物蜡质和几丁质中的烃类与酯类有关，但是在真菌孢子、硫细菌以及一些具有地质意义的藻类中，也先后发现了C_{24}-C_{37}或C_{23}-C_{35}的长链正构烷烃。因此，前寒武系（如龙潭沟含沥青砂岩）高碳数正构烷烃可能来源于后者的贡献。此外，几乎在所有的前寒武纪海相沉积物的可溶组分中，都发现了姥鲛烷和植烷。龙潭沟下马岭组底砂岩中的沥青，具有元古代烃类的生源特征，该古油藏的原油应来自该区中—晚元古代的沉积有机质。

在同样的仪器条件下，采用FID和FPD双检测器，并且将程序升温速率调整为每分钟3℃（其它试验条件均不变），对该含沥青砂岩的芳烃馏分进行了分析。

分析结果初步确认了45个芳烃化合物，占该馏分色谱总峰面积的45.6%，其中包括萘、菲、芘、䓛、芴、氧芴（二苯并呋喃）和硫芴（二苯并噻吩）等7个化合物系列，以及若干个已知和未知的化合物（如苯并萘噻吩等，图14.4）。

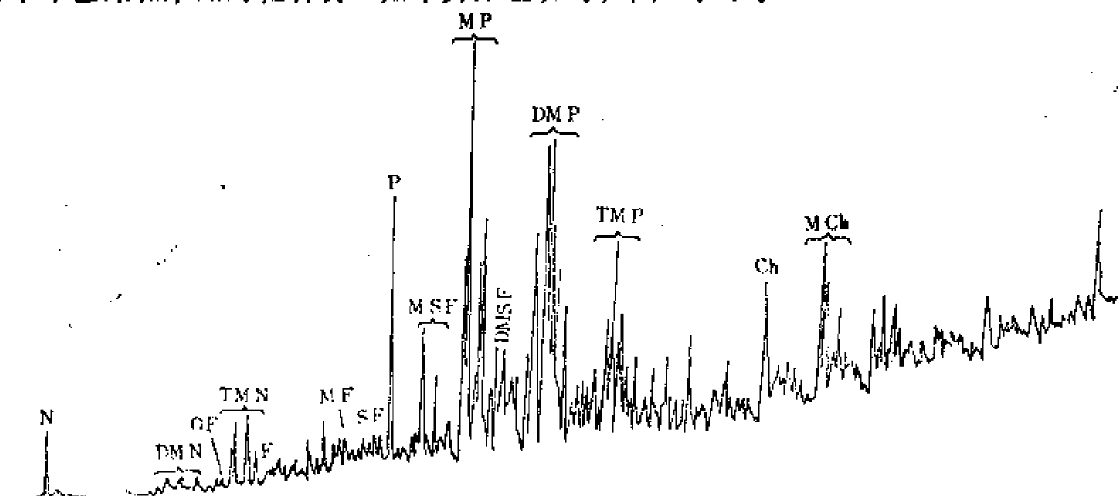


图14.4 芳烃气相色谱图

N—萘；DMN—二甲基萘；TMN—三甲基萘；P—菲；MP—甲基菲；DMP—二甲基菲；TMP—三甲基菲；F—芴；MF—甲基芴；SF—硫芴；MSF—甲基硫芴；DMSF—二甲基硫芴；OF—氧芴；Ch—䓛；MCh—甲基䓛

引人注意的是由芴、硫芴和氧芴组成的“三芴系列”。其中硫芴系列达到84.10%，芴系列占14.58%，而氧芴仅有1.32%(图14.4)。这种硫芴占绝对优势、氧芴含量甚微的“三芴”组成特征，应标志强还原的海相沉积环境。因此，含沥青砂岩所含沥青的源岩应属于海相生油岩的范畴。这一认识与该区铁岭组和下马岭组的沉积环境是一致的。

林壬子等（1986）研究我国生油岩多环芳烃后指出，热演化过程中芳烃环数分布具有一定的规律性（表14.2）。与各种不同成熟度的生油岩芳烃组成特征对比，含沥青砂岩中，五环芳烃完全丧失，“三芴”（芴＋硫芴十氧芴）、三环和四环芳烃含量均相当于中—高熟生油岩。唯两环萘系列含量偏低，这可能是由于该样品采用了加热抽提，两环

表14.2　芳烃馏分的环数组成特征

样品	R_o (%)	芳烃环数分布(%)					样品数	备注
		两环	"三芴"	三环	四环	五环		
高熟生油岩	0.8—1.3	18.47	18.87	53.27	5.91	1.27	7	
中熟生油岩	0.6—0.8	3.64	9.30	60.73	23.86	2.47	4	据林壬子等(1986)
低熟生油岩	0.45—0.6	0.80	7.77	51.90	20.13	19.33	9	
含沥青砂岩	2.05	5.84	14.61	64.00	18.12	0	1	龙潭沟

萘系列（其沸点较低）损失较大，从而影响了含沥青砂岩的芳烃环数分布。因此，下马岭组含沥青砂岩演化程度大体上相当于高熟阶段。

3．红外吸收光谱

用岛津IR-240型红外吸收光谱仪分析了含沥青砂岩的芳烃馏分。E1450cm^{-1}／E1600cm^{-1}（代表烷烃结构与芳烃结构的丰度比）为1.94，反映母质类型为腐泥型，这与沥青的高饱芳比（2.67，表14.1）是一致的。三个代表芳烃结构上初级氢原子特征的吸收峰的关系为E740cm^{-1}>E800cm^{-1}>E870cm^{-1}，同时E700—720cm^{-1}／E740—870cm^{-1}比值仅为0.15，这表明在缩合芳烃上烷基取代基团不丰富，从而也反映该沥青具有较高的演化程度。代表芳香族酯、酮、醇、醛和羧基基团中C=O键伸展振动的E1700cm^{-1}峰，略大于代表芳核C=C键伸展振动的E1600峰，两者比值为1.06。这反映该沥青遭受了后期氧化作用的影响，含有相当数量的含氧基团。

4．其它分析成果

对龙潭沟含沥青砂岩还进行了碳、氢、氧元素分析和热解分析（Rock-Eval Ⅱ型仪器）和沥青反射率测定（表14.3）。

表14.3　含沥青砂岩演化程度分析数据

元素分析		热解分析 (Rock-Eval Ⅱ型)										反射率实测值 R^o_{max} (%)	甲基菲指数MPI①	反射率折算值② R^o_c(%)
H/C	O/C	有机碳(%)	有效碳(%)	最高热解温度(℃)	热解产物mg/g岩样				气体产率指数	油产率指数	总产率指数			
					S_0	S_1	S_2	S_4						
0.55	0.13	5.01	0.23	451	0	0.63	2.18	58.19	0	0.22	0.22	2.05—3.10	2.02	2.09

①甲基菲指数　$MPI_2=\frac{3\times(2-MP)}{P+(9-MP)+(1-MP)}$，式中：P—菲，MP—甲基菲，MP前面的数字2、9、1分别表示甲基所在的碳位编号。

② R^o_c按下列回归方程计算：$R_o=0.93\times MPI+0.21$，此回归方程由我室根据煤样分析数据建立。

含沥青砂岩热解分析测得的有机碳含量（5.01%）远大于其有效碳含量（0.23%），而且沥青的H／C原子比（0.55）偏低，最高热解温度达451℃，热解产物中不含可溶的气态轻烃类S_0，可溶液态烃类S_1和裂解烃类S_2的含量都很低（分别为

0.63mg／g岩样和2.18mg／g岩样)，而从热解残余物质产生的CO_2含量S_4却很高。这一系列数据表明，含沥青砂岩中的沥青经受过较高温度的热演化，其中轻质馏分已大量丧失。

用MPV—Ⅱ型微光度计观察含沥青砂岩光片，紫外光下沥青基本上已无荧光显示，这与荧光显微镜下的薄片观察是一致的。由于沥青样品光学非均质性的影响，多次实测的沥青最大反射率R^{o}_{max}自2.05%至3.10%不等。国外有人认为沥青中的富氢成分对反射率起抑制作用，使实测数值偏低。刘德汉等根据人工热演化实验成果认为：中等演化阶段（R^{o}1.5—2%±）沥青反射率与镜煤反射率比较接近；在高演化阶段（R^{o}＞2.5%），沥青反射率比相同演化阶段的镜煤反射率高很多①。我们运用我室根据煤样分析结果建立的R_o—MPI回归方程，求得该沥青的折算镜质体反射率R^{o}_{c}为2.09%（表14.3）。由此可见，无论依据实测的还是折算的反射率数值，可以大体上确定该沥青已接近或已达到相当于无烟煤的演化水平，属于碳沥青的范畴。

古油藏的成藏条件

燕山地区中—上元古界中，已至少发现43处油苗和沥青产地。对此种油苗的原生性问题，以及冀北坳陷中—上元古界生储盖组合问题，笔者等已有专文论述。辽西凌源龙潭沟下马岭组含沥青砂岩的可溶组分族组成以及饱和烃和芳烃馏分的地球化学特征，均可作为含沥青砂岩古油藏的原油来自中—上元古界的进一步证据。龙潭沟一带，下马岭组之下的蓟县系总厚达3729.5m。其中雾迷山组为一套巨厚的碳酸盐岩沉积，上部以灰—深灰色灰岩、云岩为主，富含藻类成因的叠层石、凝块石和核形石，地面露头样品的有机碳平均含量接近0.1%，最高可达0.28%，氯仿沥青含量可达0.0042%。在该组中，野外共发现油苗、沥青点10处，岩石荧光薄片中见油显示12处。部分样品显示出油苗的原生特征，可以作为有效的烃源岩，有可能为古油藏的油源作出贡献。

底砂岩由硅质胶结，胶结物含量少而分布不均，岩石较疏松，应具有好的孔渗性。镜下观察砂岩孔隙中沥青含量达8—15%，高于我国南方瓮安、麻江等下古生界沥青砂岩古油藏（据报道，沥青含量可达5—8%）。根据油层中残留沥青含量，可推测此油层具有较好的古有效孔隙度和较高的古含油饱和度，储集性能甚佳。事实上，含沥青砂岩本身即为古油藏存在的最佳依据。

底砂岩之上为累积厚度近240m的下马岭组页岩、泥岩，可作为良好的盖层。

凌源龙潭沟位于冀北坳陷党坝向斜带的东南翼上。在中—晚元古代时，党坝向斜带的东北段是铁岭组和下马岭组继承性沉降中心。龙潭沟濒临该沉降中心，位于古构造上倾方向上，为长期油气运移的指向，有利于油气运聚（图14.5）。

古油藏的破坏

冀北坳陷的主体部位具较低的古、今地温梯度，因而区域有机变质程度并不很高。这表现在：

①刘德汉等，1987，我国南方古生界碳酸岩中天然沥青产出的若干地球化学特征以及与油气的关系，天然沥青与油气学术研讨会论文，

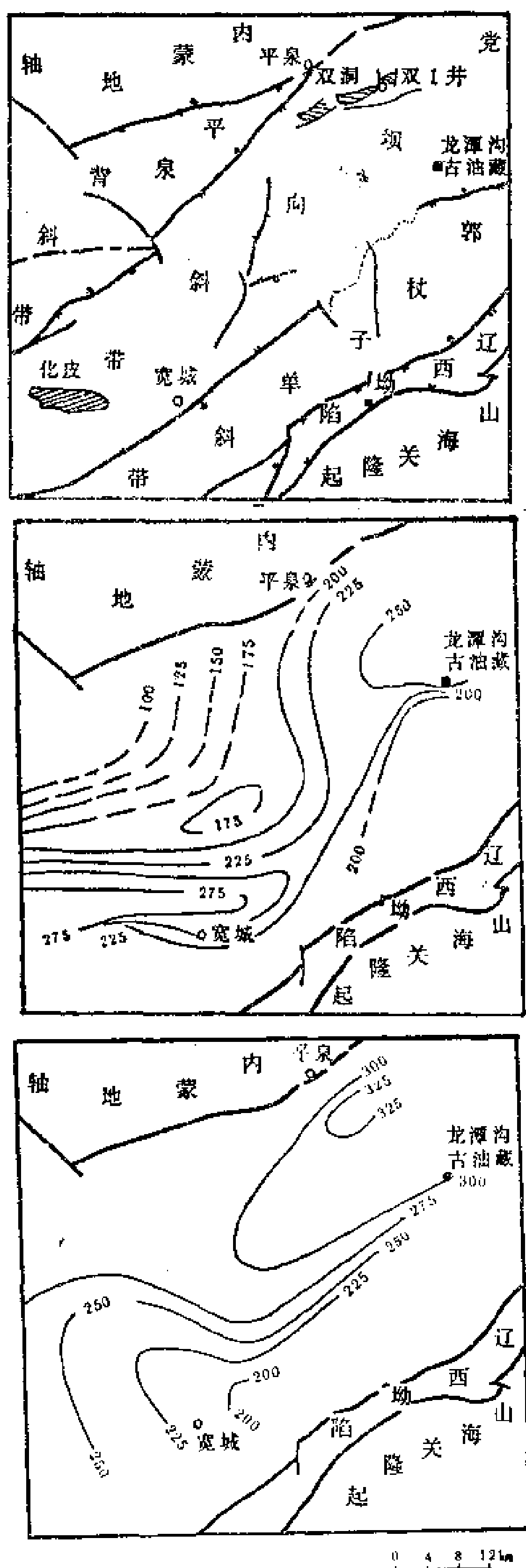


图14.5　冀北坳陷构造分区（上）及下马岭组（中）、铁岭组（下）地层等厚图
（地层厚度不包括辉长辉绿岩床厚度）

(1) 蓟县系铁岭组之下的雾迷山组和洪水庄组，植物孢子一般呈浅黄、黄、黄灰色，完全没有高温碳化现象。

(2) 平泉双洞双1井1792.5 m深处（井底）的温变仅34℃，实测地温梯度只有1.5℃／100m。

(3) 蓟县系与青白口系迄今已发现至少32处地面油苗点（其中铁岭组和下马岭组共21处，占65.6%），普遍以液态油苗（包括轻质油和稠油）为主，固态沥青次之，未发现气苗。除个别受岩浆热蚀变影响（如龙潭沟）和强烈风化者外，固体沥青一般均有较好的有机溶解性。

因此，就冀北坳陷的主体部分（主要指党坝向斜带中段和东北段）而言，区域有机热变史对中—上元古界油气保存是有利的。国外也有类似的实例，如北澳大利亚麦克阿瑟盆地同位素年龄为1400—1700 Ma的古老海相和陆相地层(相当于中元古界），不但未遭变质，而且产有以原核生物为有机母质的前寒武纪原油。此外，苏联及阿曼均具有前寒武纪工业性油气田。因此龙潭沟古油藏形成后，辉长辉绿岩侵入前，这个古油藏是得到良好保存的。在辉绿岩岩浆活动影响不大的地区，如宽城苇子沟和双1井等，铁岭组与下马岭组的油气在元古代之后也可继续得到保存，这两组地层以及辉绿岩床中的油苗即为很好的证据。

综上所述，导致龙潭沟古油藏破坏的主要因素是辉长辉绿岩床的热蚀变作用。当然，后期氧化、剥蚀作用也是重要的因素。

从我院实测的和收集的冀北坳陷下马岭组11条地层剖面来看，该组地层普遍具

有2—3层辉绿岩床，个别地点有4层岩床。该期岩浆活动范围，从中浅成侵入至超浅成侵入，乃至喷发地表，各地不一。总的说来，下部βμ1岩床较厚，埋藏较深，蚀变带较宽；中上部βμ2—3岩床则相反，有时还可见到红色氧化带，也有分岔和合并现象。对每一个岩床而言，底板变质程度较强，一般为板岩；顶板变质程度则稍低，可有变质泥岩及板岩出现，但顶板蚀变带要比底板厚，可能与岩浆挥发性成分及热流的向上扩散有关。从横向上看，区内各地辉绿岩的结构构造也有变异，有的具辉长辉绿结构，有的还有杏仁状构造，反映岩浆活动热力条件的差别。因此，在冀北坳陷的很多地方，岩浆侵入并未破坏全部油气藏，岩床冷凝后，尚有深部保存的油气沿裂隙向上运移，甚至在辉绿岩中也见裂隙油苗（如苇子沟、双1井）。而龙潭沟一带，辉长辉绿岩床不但造成了16.1m的底板围岩蚀变带，而且使相隔33.7—37.5m的底砂岩古油藏也产生了热蚀变（图14.2）。

据张慧民介绍，燕山地区这期辉绿岩浆活动持续时间较长，根据古地质资料确定的侵入时间约为距今800—1000Ma间，即在青白口纪。蓟县常州沟见辉绿岩侵入常州沟组中部，同位素地质年龄约为1150Ma，可能是岩浆活动时间的下限。我们在平泉双1井（距龙潭沟约数十公里）取不同深度的两块辉绿岩岩心，请中国科学院北京地质研究所用钾-氩法测定了同位素地质年龄。浅层βμ3岩床样品，井深384.76—397.29m，薄片鉴定为蚀变辉长辉绿岩，地质年龄为295.86±6.28Ma；深层βμ1辉绿岩，井深1364.74—1366.31m，薄片鉴定为辉长辉绿岩，地质年龄为763.40±8.61Ma。浅层样品数据误差较大，而深层新鲜样品年龄值较准确。βμ1辉长辉绿岩的侵入时间，即龙潭沟底砂岩古油藏的破坏时间，应该是青白口纪晚期或震旦纪早期。

冀北坳陷在元古代确有油藏形成，现代仍见到众多液态油苗，地温梯度不算高，这些事实对于华北地区寻找元古界古老原生油藏，对于鉴别古潜山内幕油藏的古老油源，都有重要意义。

参考文献

王铁冠，1980，石油勘探与开发，第2期.

王铁冠，1984，载：沉积学和有机地球化学学术会议论文选集，科学出版社.

Fowler, M.G.and Douglas, A. G., 1987, Org.Geochem., Vol.11, No.3, p.201—213.

Jackson, M.J.et al., 1986, Nature, Vol.322, p.727—729.

McKirdy, D.M., 1974, Precambrian Research, No.1, p.75—137.

Philp, R.P., 1980, In: The Impact of the Treibs Porphyrin Concept on the Modern Organic Geochemistry, p.159—181, Universität Würzburg.

15 龙潭沟含沥青砂岩的生物标志物组合

——一个元古界储层沥青的研究

王 铁 冠

龙潭沟含沥青砂岩抽提物饱和烃馏分的气相色谱与色谱-质谱分析成果表明，其生物标志物组合主要由代表原核生物（如细菌和蓝细菌）与低等真核生物（如真菌、酵母和原始藻类）生源的正构烷烃、无环类异戊二烯烃、双环倍半萜烷和三环萜烷等所构成，从而揭示了低等生源原始有机母质对元古代烃类和古油藏的贡献。

引 言

自50年代以来，前寒武系有机地球化学已经成为国际地质界和地球化学界同行们感兴趣的课题之一。事实上，某些国家（如阿曼和苏联）已经发现了前寒武系工业油气藏。因此，前寒武纪烃类地球化学的研究，不仅具有学术理论意义，也具有实际的经济价值。很多国家的有机地球化学家们对前寒武纪沉积物与烃类中的有机分子业已进行了深入的研究。

Mckirdy（1974）与Mckirdy和Hahn（1982）先后对前寒武纪烃类中的生物标志物作过阶段性的综述，其中涉及到正构烷烃和支链烷烃、无环类异戊二烯烃、烷基环已烷、藿烷系列、三萜烷类、甾烷、4-甲基甾烷、烷基苯、单芳和三芳甾烷等。Hoering（1976）发现美国密歇根州怀特派恩铜矿前寒武纪Nonesuch页岩的油苗中，不含甾烷和三萜烷类（如藿烷）；不久前，Seifert和Moldowan（1986）认为，这是过熟原油的标志，或者代表了前寒武纪一种特殊的生源输入标志。Jackson等（1986）报道在澳大利亚麦克阿瑟盆地前寒武系Velkerri组海相沉积中，藿烷类和甾烷类均不存在或以微量存在，而在湖相的Barney Creek组中却具有丰富的藿烷类和微量的甾烷类；因而显示出原核生物先质的贡献，以及沉积环境差异的影响。然而，吴庆余等（1987）从燕山西段张家口的元古界高于庄组富藻燧石抽提物中，检测出了C_{27-29}正常甾烷和异构甾烷，以及C_{27-32}（缺C_{28}）藿烷系列。Summons等（1988）指出，麦克阿瑟盆地前寒武系中，C_{27}^{+}五环三萜烷（藿烷）系列的总体丰度与成熟度密切相关，而甾烷的发现则表明当时（1690Ma前）确有真核生物存在。

前寒武纪地质样品中，除发现藿烷类和甾烷类外，麦克阿瑟盆地检出了中至低丰度的常规三环萜烷类（Summons等，1988）；张家口的富藻燧石中，还鉴定出一对脱氢松香亭异构体（即18-和19-降松香-8，11，13-三烯）（吴庆余等，1987）。由于

Aguino Neto等（1983）已经指出，常规三环萜烷类来源于微生物膜的稳定性组成，在前寒武系样品中检出常规三环萜烷也就不足为奇了。然而，作为公认的树脂二萜类的芳构化衍生物，脱氢松香亭及其异构体从元古界燧石中检出（吴庆余等，1987），却引起了人们的疑虑。

本文试图报道作者对燕山地区东段辽西凌源龙潭沟元古界下马岭组底砂岩储层沥青的生物标志物组合与有机地球化学研究成果。对于该元古代储层沥青的原生性及古油藏的地质背景与地球化学研究，作者已有专文论述（王铁冠，1980，1984；王铁冠等，1988；Wang，1990）。

采样与实验

(1) 采样：在凌源县龙潭沟下马岭组透镜状底砂岩的转石中发现含黑色固体沥青后，即投入70m^{3}的地面槽探工作量，剥露出新鲜的黑色含沥青砂岩露头，并及时采集足够数量的样品。在室内对采集的块样进行观察，切除任何可能遭受风化的外表面，防止污染的可能性。

(2) 样品预处理：将含沥青砂岩样品先后用甲醇、二氯甲烷和正已烷试剂依次清洗，清除表面的污染物。然后粉碎至120目。使用旋转抽提器，将粉碎的样品以氯仿在70℃下抽提8小时。抽提物脱沥青质后，用柱色谱法分离出饱和烃、芳烃和非烃馏分，其中芳烃馏分切割掉5环以上的组分。

(3) 气相色谱分析（GC）：在岛津GC-9A气相色谱仪上，配置SE-54弹性熔硅毛细柱（柱长25m，内径0.25mm），对饱和烃和芳烃馏分分别进行分析。程序升温均从100至300℃，饱和烃馏分升温速率4℃／min，芳烃馏分3℃／min，采用氮作载气。

(4) 色谱-质谱分析(GC—MS)：采用菲尼根TSQ-45型GC／MS／MS／DS系统，对饱和烃和芳烃馏分作色质分析，配置9610型气相色谱仪，DB-5弹性熔硅毛细柱（柱长30m，内径0.25mm）。饱和烃馏分程序升温从100至220℃，升温速率4℃／min，从220至300℃，2℃／min；芳烃馏分从100至300℃，3℃／min，使用氦载气，电离能量70eV。

为检验和排除室内测试工作中可能出现的人为污染，上述样品预处理及GC和GC-MS分析全过程，不仅采取严密的防污染措施，而且先后采用两份样品平行分析，相互检验取得一致的结果。

成果与讨论

龙潭沟储层沥青可溶组分的饱和烃和芳烃馏分中，检测出了下述类型生物标志物：

1. 正构烷烃类

正构烷烃是饱和烃馏分的主要成分，碳数分布从n-C_{14}至n-C_{35}，其中以n-C_{16}—n-C_{17}占优势，n-C_{16}（占13.37%）和n-C_{17}（占11.47%）构成主峰。n-C_{21}^-／n-C_{22}^+值为2.33，以低碳数成分为主。OEP值为1.13，不具任何奇偶碳数优势（图15.1）。

以C_{21}^-低碳数烃类为主，高碳数正构烷烃不具奇碳数优势，通常可能是菌藻类低等

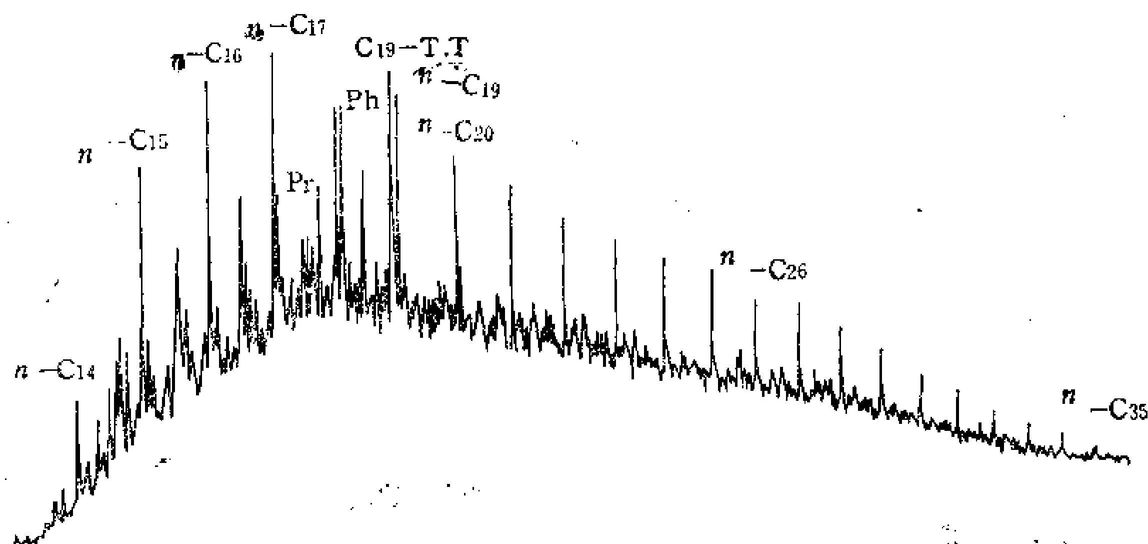


图15.1 饱和烃馏分气相色谱图
Ph—植烷；Pr—姥鲛烷；TT—三环萜烷（m/z 123基峰）

生源正构烷烃的特征。Gramlt等（1986）指出，细菌成因的C_{14}—C_{22}正构烷烃，普遍可具有个别的相对强峰。文献报道的许多前寒武纪烃类中，正构烷烃常具有n-C_{17}主峰；Gelpi等（1970）和Mckirdy（1974）认为，这种n-C_{17}主峰是蓝细菌（即蓝绿藻）的贡献所致。但是，n-C_{17}烷烃的相对丰度也还受成岩作用及实验抽提过程的影响。Mckirdy（1974）还指出，低等生源的真菌孢子、硫还原细菌和某些藻类等，也可能提供C_{22}^{+}长链正构烷烃。这种长链正构烷烃不具备高等植物上表皮蜡质和角质所特有的奇碳数优势。

2. 无环类异戊二烯烃类

色质分析检出C_{18-20}（其中缺C_{17}）无环类异戊二烯烷烃系列，其中植烷明显超过姥鲛烷的丰度，姥植比为0.72（图15.1）；但是，未检测出可靠的C_{20}^{+}长侧链类异戊二烯烃。在该储层沥青中，植烷系列的类异戊二烯烃可能是由光合细菌或藻类叶绿素的植基支链降解作用所形成的产物（Eglinton等，1966）。在这种以植烷占明显优势的情况下，古细菌的贡献也可能是类异戊二烯烃的一种重要的生源构成（Wang Tieguan 等，1988）。此外，饱和烃馏分的低姥植比特征，可能指示储层沥青生烃源岩（即雾迷山组碳酸盐岩）具有还原性的沉积环境。

3. 烷基环已烷与烷基苯类

与许多具有丰富的n-烷基环已烷类的前寒武纪烃类，例如麦克阿瑟盆地原油（Jackson等，1986；Summons等，1988）和Nonesuch油苗（Johns 等，1966；Hoering，1976）相比较，龙潭沟储层沥青中，仅见微量的C_{15}—$C_{20}$$n$-烷基环已烷系列和$C_{15}$—$C_{18}$甲基-$n$-烷基环已烷系列，两者均以$C_{17}$同系物占相对优势（图15.2）。此外，还检测出了$C_{15}$—$C_{21}$二甲基烷基苯（烷基二甲苯）系列和$C_3$-烷基苯系列，分别呈现出$C_{17}$和$C_{18}$的明显优势（图15.3）。值得注意的是，烷基环已烷系列、甲基-n-烷基环已烷系列和二甲基烷基苯系列均具有C_{17}同系物的显著优势，表明它们可能是由正构烷烃或其前身物环化所形成的，因而具有与正构烷烃相同的生源（Fowler等，1986）。

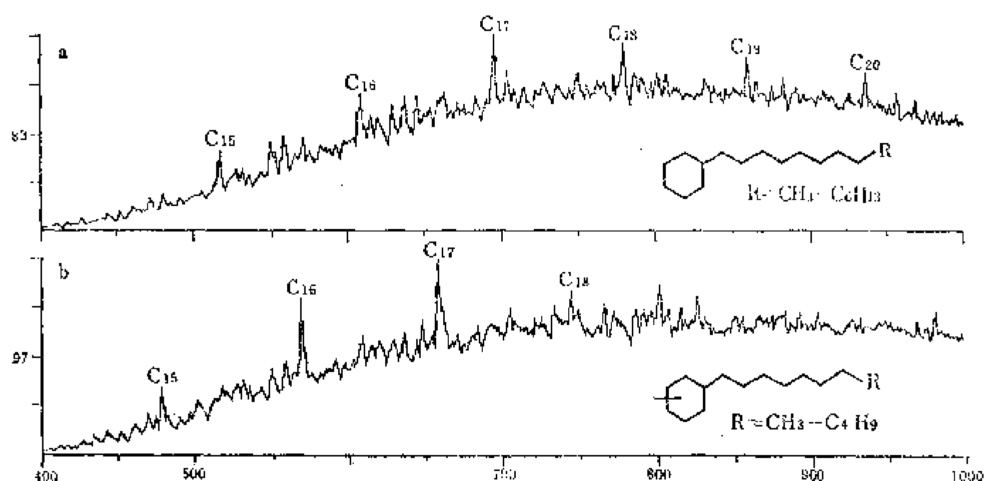


图15.2　烷基环己烷系列　(a)和甲基-n-烷基环己烷系列(b)质量色谱图

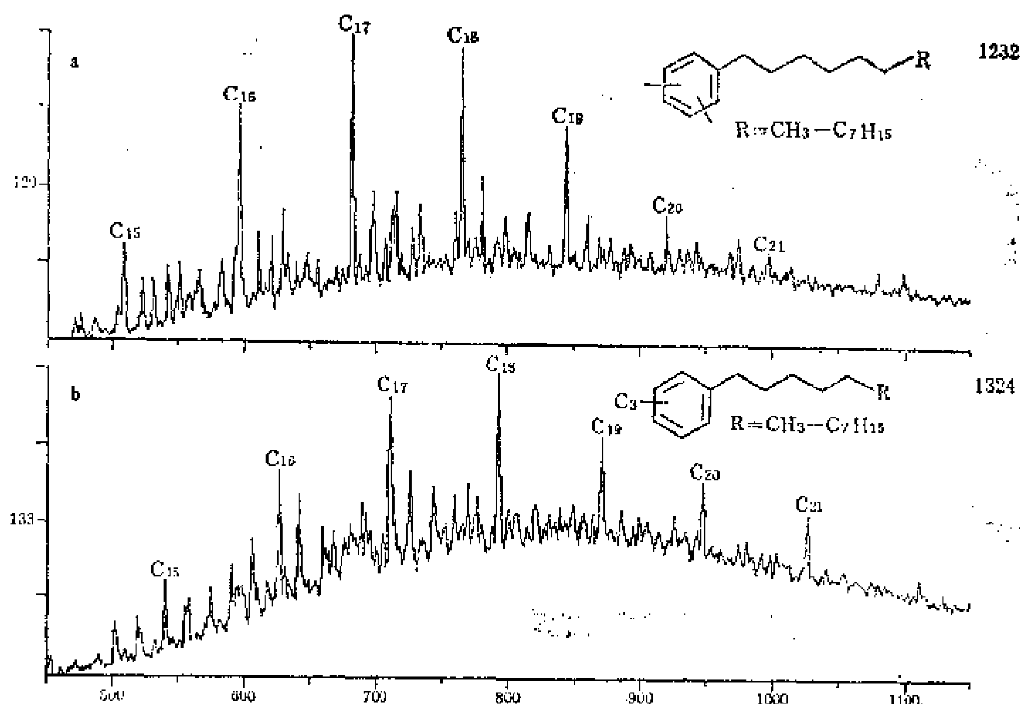


图15.3　二甲基烷基苯系列　(a)和C_3-烷基苯系列(b)质量色谱图

4．双环倍半萜烷类

这类化合物丰度较低，以补身烷及其重排异构体骨架形式存在，包括一个C_{14}双环倍半萜烷、C_{16}重排补身烷(即4，4，8，9，9-五甲基萘烷)、C_{15} 8β(H)-补身烷和C_{16} 8β(H)-升补身烷(图15.4)。文献报道中，8β(H)-补身烷在原油和沉积物等地质样品中的时代分布，可以从第三纪上溯到寒武-奥陶纪。正是由于补身烷分布的广泛性，甚至见于陆生植物尚未出现的前泥盆纪时代，Alexander等(1983)提出，补身烷很可能具有微生物成因。基于补身烷骨架的双环倍半萜烷系列在龙潭沟储层沥青中的发现，又将这一系列生物标志物的时代分布，进一步扩展到了元古代时期，无疑这是对补

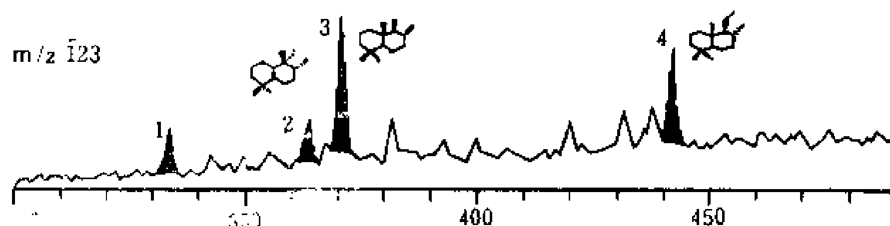


图15.4 双环倍半萜烷质量色谱图

身烷的微生物成因观点的有力支持。

5. 二萜类

正如吴庆余等（1986）在燕山西段张家口附近中元古界高于庄组富藻燧石（距今1400Ma）中所发现的那样，龙潭沟储层沥青的饱和烃馏分中，也鉴定出一对脱氢二萜类异构体，即19-降松香-8，11，13-三烯和脱氢松香亭（18-降松香-8，11，13-三烯）（图15.5）。此外，同一馏分中还检测出两个C_{18}降二萜烷异构体（图15.6）。上述二萜类在元古代原生储层沥青中的发现，确实使人感到意外。因为众所周知，这些三环二萜烷及其芳构化产物是公认的陆生含树脂高等维管植物的生物标志物，而元古代时期是根本不具备这种生源的。由于在野外取样和室内分析过程中都注意排除了人为污染的可能性，在不同时间处理与分析的一对平行样品中，都检测出完全一致的结果，而且无独有偶，继吴庆余等（1987）的发现后，笔者从燕山地区元古代原生储层沥青中再次鉴定出这类二萜化合物，这不能不使人考虑这种可能性：二萜类不仅是树脂植物的生源标志物，某些二萜类成分也可能存在于元古代的原始藻类之中。作为这一观点的旁证依据，Philp（1980）曾报道过藻类体的加氢产物中具有二萜类衍生物（芳构化产物）；笔者也曾在富含藻孢子的澳大利亚二叠纪塔斯马尼亚页岩（Tasmanite）中，发现过芳香二萜类（未刊资料，1984）。因此，无论在元古代烃类中，还是在藻类中，二萜类及其芳构化产物的分布，值得进一步深入研究。

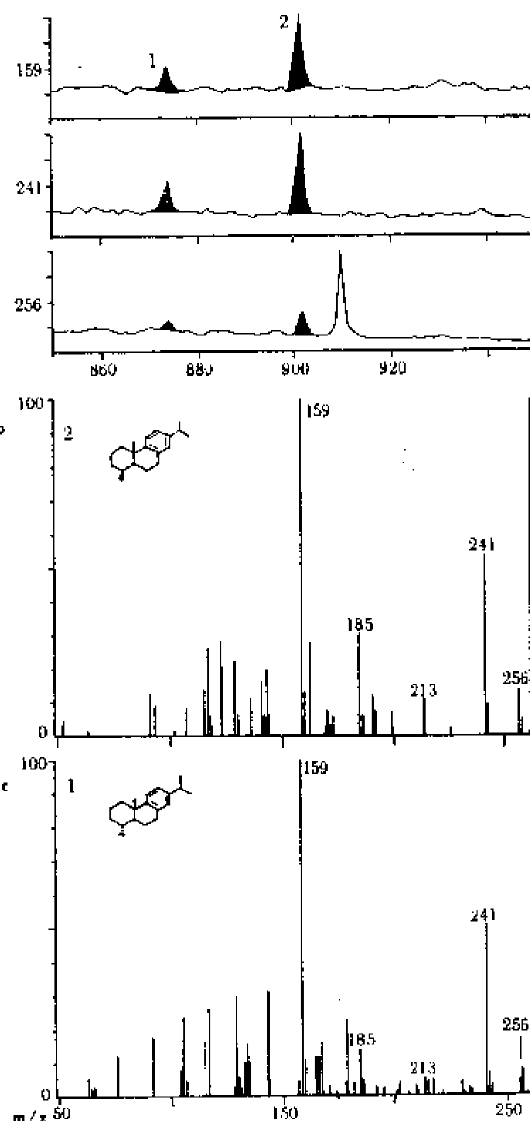


图15.5 脱氢二萜类的质量色谱图(a)和质谱图(b和c)
1—19-降松香-8，11，13-三烯；
2—脱氢松香亭（即18-降松香-8，11，13-三烯）

6. 长侧链三环萜烷类

龙潭沟储层沥青饱和烃中，存在着两种不同结构的长侧链三环萜烷系列。一种是常规的

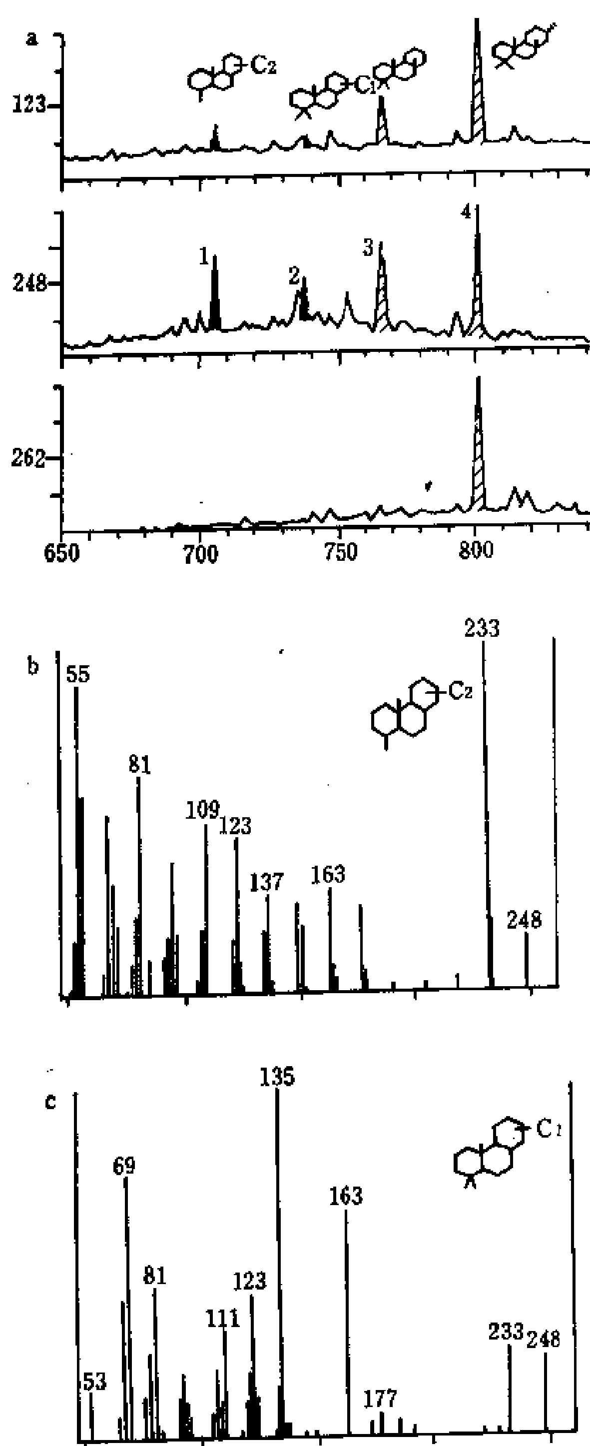


图15.6　C_{19}降二萜烷的质量色谱图(a)和质谱图(b和c)
1、2—C_{18}降二萜烷；3—C_{18}三环萜烷（m/z 123基峰）；4—C_{19}三环萜烷（m/z 123基峰）

三环萜烷系列，质谱具有m／z 191基峰，C-13位上有甲基，C-14位上具类异戊二烯基长侧链，可能属于13β（H），14α(H）-构型。这个系列的碳数分布范围从C_{19}至C_{24}（缺乏C_{22}），其中除C_{19}和C_{20}同系物外，其余同系物在龙潭沟储层沥青中均以微量存在（图15.7b）。

另一种是新发现的三环萜烷系列。该系列的碳数范围从C_{18}至C_{23}，同系物连续无缺,其质谱均以m/z 123基峰为特征,分子的环系骨架与常规三环萜烷环系别无二致，唯独具有一个C-13位正烷基长侧链，而在C-14位上绝无任何烷基取代。因此，这个新发现的同系列定名为13α（正烷基）-三环萜烷系列(关于该系列的结构鉴定参阅王铁冠，1989）（图15.7a）。

Aquino Neto等（1983）提出，常规三环萜烷可能在自然条件下，来源于规则六类异戊二烯醇的环化作用。该系列在地质样品中的普遍分布，几乎明确地暗示其微生物或藻类的生源。笔者在另文中论证了13α(正烷基)-三环萜烷系列，可能与常规的13β(H)，14α(H)-三环萜烷具有相似的生源，并且具体解释了两者在环化过程反应历程上的差异（王铁冠，1989）。

7．其它生物标志物

龙潭沟储层沥青中，不含任何甾类化合物及其衍生物。经多次反复检测，也只发现极微量的藿烷和脱甲基藿烷系列，由于其含量太低，谱图的信噪比较差，但是这两个系列的主要同系物仍可识别。缺乏甾类标志物似乎是许多前寒武纪烃类或沉积物的共同特征，例如，怀特派恩铜矿Nonesuch页岩油苗(Hoering，1976；Seifert和Moldowan，1986)和麦克阿瑟盆地Velkerri组海相沉积物(Jackson，1986）。这意味着前寒武纪烃类的生源构成中可能缺乏典型的真核生物，最多只有某些原始藻类可能具有少量藻甾醇。然而，某些前寒武纪地质样品（如，龙潭沟储层沥青和

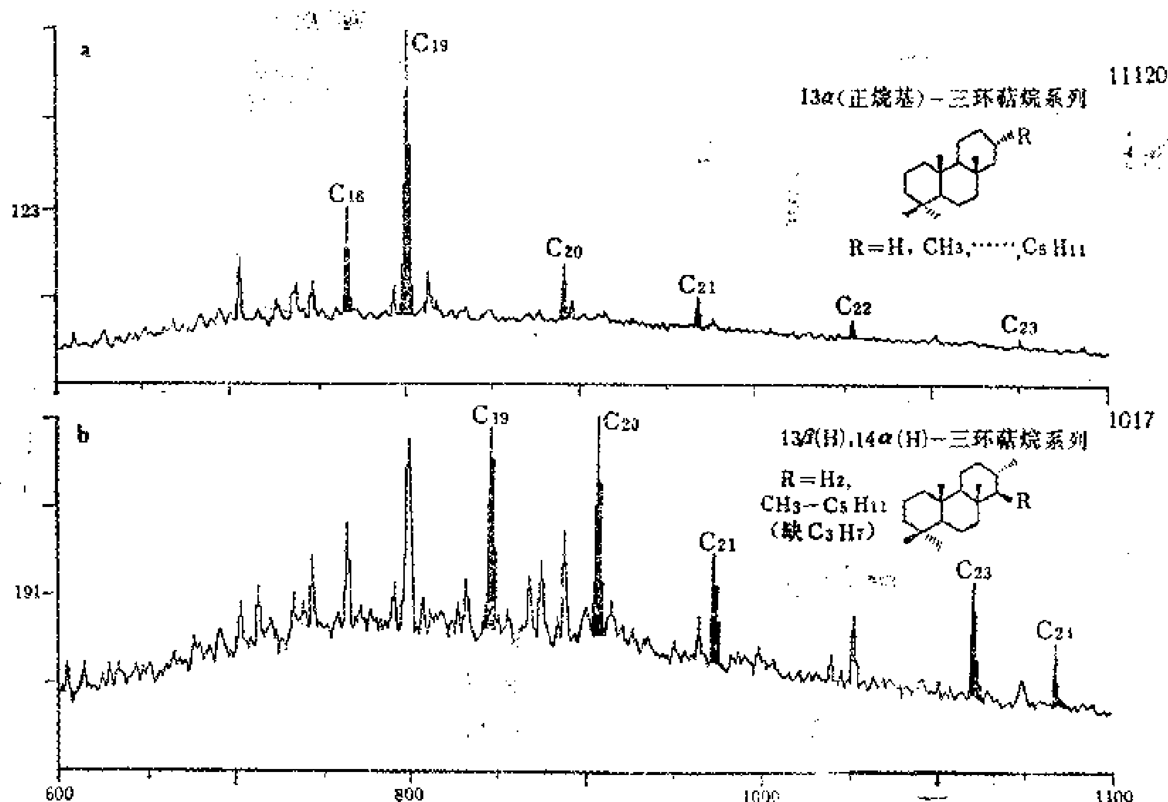


图15.7 两种三环萜烷系列的质量色谱图
a—13α(正烷基)-三环萜烷系列;
b—13β(H), 14α(H)-三环萜烷系列

Velkerri组沉积物)中，藿烷类以极微量的形式存在，既表明有原核生物参与其生源构成，又意味着这种特殊的原核生物中缺乏足够数量的藿烷前身物(如里白醇或细菌藿烷多醇)，或者是由于岩浆活动引起藿烷类热降解作用所致。极微量脱甲基藿烷系列的存在，很可能是热降解作用的产物，而不是生物降解作用的结果，因为储层沥青饱和烃的生物标志物组合表明，其不具有生物降解的迹象。

8. 多环芳烃类分布

储层沥青芳烃馏分的GC-MS分析，检测出160个多环芳烃化合物。根据保留指数和标样对比，其中86个化合物的结构得以鉴定，其中包括联苯、萘、菲、䓛、芘、芴、氧芴和硫芴等八个同系列。在GC谱图中，所有已鉴定的化合物占总峰面积的93.43%。

从图15.8曲线2可见，龙潭沟储层沥青芳烃馏分中，双环的萘系列和联苯系列丰度甚低，五环芳烃几乎完全丧失，只剩下微量的苯并芴和苯并芘，而三环芳烃含量甚丰。与其它盆地已知成熟度的烃源岩多环芳烃环数分布曲线对比，龙潭沟储层沥青的多环芳烃环数分布显示出具有较高成熟度的特征。

为了验证上述结论，对龙潭沟储层沥青的实测沥青反射率为2.05—3.10%；利用我们实验室建立的甲基菲指数(MPI)与镜质体反射率(R_o)的回归方程式$R_o = 0.93(MPI) + 0.21$，计算所得的折算镜质体反射率R_c约为1.9%。因此，多环芳烃分布特征所揭示的储层沥青成熟演化程度，与沥青实测反射率和折算镜质体反射率结果相符，大致相当于

次无烟煤的热演化阶段。这一认识与龙潭沟含沥青砂岩的地质背景也是一致的（王铁冠等，1988）。

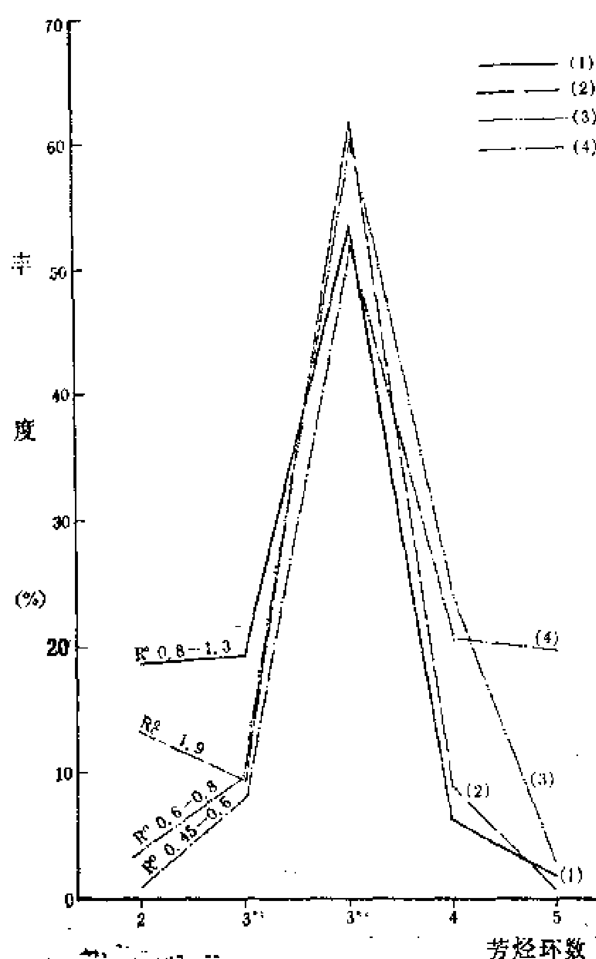


图15.8　多环芳烃的环数分布
1—高成熟度烃源岩（R_o=0.8—1.3%，7个样品）；2—龙潭沟储层沥青；3—中等成熟度烃源岩（R_o=0.6—0.8%，4个样品）；4—低成熟度烃源岩（R_o=0.45—0.6%，9个样品）；
图中1和3—4据林壬子等（1987）

结　　论

（1）龙潭沟含沥青砂岩可溶组分的生物标志物组合，明显地体现出以原核细胞微生物（如细菌和蓝细菌）对其生源构成的贡献，当然也包含某些真核细胞微生物（如真菌和原始藻类）的生源输入。不具任何奇偶碳数优势的C_{14}—C_{35}正构烷烃分布和n-C_{15}—n-C_{17}烷烃的突出优势，正是这种生源构成的特点，特别是其中n-C_{17}烷烃的优势常被归诸于蓝细菌的产物。烷基环己烷、甲基烷基环己烷和二甲基烷基苯也与上述正构烷烃生源相同。无环规则类异戊二烯烃可能以光合细菌或古细菌作为前身物。此外，补身烷骨架类型的双环倍半萜烷、13β(H)，14α(H)-三环萜烷，乃至13α（正烷基）-三环萜烷都可能作为微生物生源标志。由于不具备典型真核生物的生源贡献，含沥青砂岩可溶组分不含任何甾类标志物。

（2）地质样品中几乎无所不在的藿烷类标志物，以及微量的丰度存在于龙潭沟储层沥青中，可能反映其生源母质的特殊性，即这种特殊的原核生物中缺乏足够数量的藿烷前身物，这一特点似乎与澳大利亚麦克阿瑟盆地低成熟的Velkerri组沉积物的生源特征一致；同时，藿烷类的极微量丰度，也可能是岩浆活动引起热降解作用的结果，这又可能与美国怀特派恩Nonesuck页岩油苗缺失藿烷类的原因相同。当然，对龙潭沟含沥青砂岩说来，以上两种因素可能都存在。

（3）尽管燕山地区众多元古界油苗，普遍遭到严重的生物降解作用，以致其中的生物标志大都所剩无几，唯独龙潭沟储层沥青算是一个例外，其饱和烃馏分中连正构烷烃均保存无缺。这表明该古油藏形成后，因早期岩浆活动影响，在围岩蚀变的同时，油藏中的原油经历了沥青化作用和热降解作用，而变成储层沥青。其中，藿烷的丧失与脱甲基藿烷的形成，可能均与热降解作用有关。正是由于固体沥青的抗生物降解特性，在以后的漫长地质年代中，微生物的降解作用对该储层沥青则影响不大。

（4）C_{19}脱氢二萜类和C_{18}降二萜烷在龙潭沟含沥青砂岩中的发现也引人注目。看来某些藻类（包括其前寒武纪的原始类别）中，也可能含有一些三环二萜类的成分。

参考文献

王铁冠，1980，石油勘探与开发，第二期。

王铁冠，1984，沉积学和有机地球化学学术会议论文选集，科学出版社。

王铁冠等，1988，石油与天然气地质，第三期。

王铁冠，1989，江汉石油学院学报，第三期。

吴庆余等，1987，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报（1986），贵州人民出版社。

林壬子等，1987，有机地球化学论文集，地质出版社。

Alexander, R. et al., 1983, Chem. Commun., p. 226—228.

Aquino Neto, F.R. et al., 1983, Advances in Organic Geochemistry 1981, p.659—667, John Wiley & Sons Limited.

Eglinton, G. S., et al., 1986, Advances in Organic Geochemistry 1984, p. 41—74, Pergamon Press.

Grimalt, J. et al., 1986, Naturwissenschaften, Vol. 73, p. 729—731.

Hoering, T.C., 1976, Carnegie Inst. Washington Yearb, Vol. 75, p. 806—813.

Jackson, M.J. et al., 1986, Nature, Vol. 322, p. 727—729.

Johns R. B. et al., 1966, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 30, p. 1191—1222.

Mckirdy, D. M., 1974, Precambrian Res, No. 1, p. 75—137.

Mckirdy, D. M. and Haha, J. H., 1982, Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere, p. 123—154, Dahlem Konferenzen.

Philp, R. P., 1980, The Impact of the Treibs' Porphyin Concept on the Modern Organic Geochemistry, p. 159—181, Universität Würzburg.

Seifert, W. K. and Moldowan, J. M., 1986, Biological Markers in the Sedimentary Record, p. 261—290, Elservier

Summons, R. E. et al., 1988, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 52, p. 1747—1763.

Wang Tieguan et al., 1988, Lacustrine Petroleum Source Rocks, p. 309—325, Blackwell Scientific Publications.

Wang Tieguan, 1990, J. SE. Asian Earth Sci. (in Press).

